

Darstellung und Untersuchung
phenyloger Verbindungen des
Diketocyclobutendiols

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Meinhard Seekamp
aus Berlin

1969



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550807_0021

Darstellung und Untersuchung
phenyloger Verbindungen des
Diketocyclobutendiols

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Meinhard Seekamp

aus Berlin

1. Gutachter : Prof. Dr. W. Broser

2. Gutachter : Prof. Dr. G. Manecke



Tag der mündlichen Prüfung: 10. 7. 1969

Tag der Promotion: 12 9. SEP 1969

Diese Arbeit entstand unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. B r o s e r am Lehrstuhl für Theoretische Organische Chemie des Instituts für Organische Chemie der Freien Universität Berlin.

Herr Prof. Dr. W. Broser war Initiator und zugleich strenger Kritiker meiner Arbeit und stand mir bei der Entwicklung der Vorstellungen über potentiometrische pK -Wert-Bestimmungen und die Deutung der Elektronenspektren hilfreich zur Seite.

Hierfür und für die Bereitstellung der Mittel schulde ich ihm großen Dank.

Inhaltsübersicht

1.	<u>Einleitung</u>	4
2.	<u>Problemstellung</u>	8
3.	<u>Synthese substituierter Cyclobuten-, Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate</u>	9
3.1.	Darstellung metallorganischer Verbindungen aus halogenierten Phenylderivaten und -äthern	10
3.1.1.	4-Bromphenyläther	14
3.1.2.	4-Chlorphenyläther	15
3.1.3.	Die Grignard - Reaktion	16
3.1.4.	Die Metallierungsreaktion	16
3.1.5.	Die Metallaustausch - Reaktion	17
3.2.	Reaktionsweise fluorierter Cyclobuten-Derivate	20
3.2.1.	Reaktionen mit p-substituierten Grignard- Verbindungen	21
3.2.2.	Reaktionen mit p-substituierten Aryllithium- Verbindungen	24
3.2.3.	Die Reaktion mit Aethylat-Ionen	28
3.2.4.	Die Hydrolyse-Reaktion mit KOH-Lösung	30
3.2.5.	Die Hydrolyse-Reaktion mit BRØNSTED- und LEWIS-Säuren	31
3.2.6.	Die Bildungsweise substituierter Cyclobutenylium- oder Cyclobuten-dylium-Kationen mit Protonen- und LEWIS-Säuren	34
3.3.	Die Reaktionsweise substituierter Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate	38
3.3.1.	Substituierte Cyclobutendione	39
3.3.2.	Substituierte Cyclobutenone	40
4.	<u>Meßergebnisse</u>	
4.1.	Bestimmung von Dissoziationskonstanten	42
4.1.1.	Dissoziationskonstanten in wässriger Aceton- Lösung	44
4.1.2.	Die Auswertung der Titrationskurven	45

4.2.	Rotations-Schwingungsspektren substituierter Cyclobuten-Derivate	55
4.3.	Elektronenspektren substituierter Cyclobutene-, Cyclobutenone sowie Cyclobutendione	55
5.	<u>D i s k u s s i o n d e r E r g e b n i s s e</u>	
5.1.	Carbanion-Zwischenstufen bei der S_N2 -Reaktion halogener Cyclobuten-Derivate	64
5.2.	Umsetzungen in der Reihe der Tetraarylcyclobutene	69
5.3.	Der Hydrolyse-Mechanismus der CF_2 -Gruppen an Cyclobuten-Derivaten mit Elektronendonator-Gruppen	74
5.4.	Acide Hydroxycyclobutenon- und -cyclobutendion-Derivate	77
5.5.	Rotations-Schwingungs-Spektren substituierter Cyclobuten-Derivate	83
5.5.1.	Die Carbonyl-Absorptionsbanden	83
5.5.2.	C=C-,CH-Valenz- u. CH-Deformationsschwingungen	85
5.6.	Elektronenspektren substituierter Cyclobutene	90
5.6.1.	Der UV - Spektralbereich	90
5.6.2.	Der sichtbare Spektralbereich	93
6.	<u>B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e</u>	
6.1.	Halogenierte Phenyläther und deren metallorganische Verbindungen	101
6.2.	Bildung substituierter Cyclobuten-Derivate	106
6.2.1.	Reaktionen mit 1.2-Dichlortetrafluor-cyclobuten	106
6.2.2.	Reaktionen mit Perfluorcyclobuten	111
6.3.	Bildung substituierter Cyclobutenone	120
6.4.	Bildung substituierter Cyclobutendione	122
6.5.	Potentiometrische pK-Wert-Bestimmung	124
6.6.	Elektronenspektren substituierter Cyclobutenylium- und Cyclobuten-dylium-Kationen	125
7.	<u>Z u s a m m e n f a s s u n g</u>	126
8.	<u>U e b e r s i c h t ü b e r T a b e l l e n u n d A b b .</u>	129
9.	<u>F o r m e l s c h l ü s s e l</u>	130
10.	<u>L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s</u>	134

1. E i n l e i t u n g

In den letzten 10 Jahren galt das Interesse zahlreicher in- und ausländischer Arbeitskreise der Chemie kleiner Ringsysteme und hier besonders den Derivaten des Cyclopropens und des Cyclobutens. Quantentheoretische Untersuchungen zum Benzolproblem führten HUECKEL (1931) zu der Annahme, daß monocyclische planare Systeme mit $4n+2 \pi$ -Elektronen aromatischen Charakter besitzen - wobei n eine ganze rationale Zahl bedeutet - , und dies konnte für Verbindungen mit 6π -Elektronen wie das Cycloheptatrienyl-Kation, Cyclopentadienyl-Anion und Benzol selbst, sowie für 10π -Elektronen-Systeme wie z.B. das Cyclooctatetraendianion bestätigt werden. Cyclopropene wie Cyclobutene müßten daher bei geeigneter Substitution in aromatische Verbindungen mit 2π -Elektronen ($n=0$) überführbar sein.

In diesem Zusammenhang waren die Erfolge der Quantenmechanik bei der Lösung organisch-chemischer Probleme von großer Bedeutung, da mit Hilfe der HUECKEL-LCAO-MO-Methode die Berechnung kleiner Ringsysteme ermöglicht wurde (ROBERTS, STREITWIESER, REGAN 1952; MANATT, ROBERTS 1959; STREITWIESER 1961; WEST, POWELL 1963; DEWAR, GLEICHER 1965; CHUNG, DEWAR 1965) Für 2π -Elektronensysteme wurde bei Annahme delokalisierter π -Elektronen eine erhebliche Resonanzenergie berechnet. Mit besonderem Interesse wurden daher monocyclische Verbindungen gesucht, die nichtbenzoide Aromaten mit 2π -Elektronen darstellten. Als Beispiele hierfür sind das von BRESLOW (1957) synthetisierte Triphenylcyclopropenylium-Kation (1a)^{x)}, sowie das von BRESLOW, CHANG et. al. (1962) erhaltene Tripropylcyclopropenylium-Kation (1b) zu nennen. Auch Diphenylcyclopropenon (2a) (BRESLOW, POSNER et. al. 1959) und Methylcyclopropenon (2b) (BRESLOW, MURATA et. al. 1965) mit dem Cyclopropenylium-Kation-System bei polarisierter Carbonylgruppe, Phenylcyclobutendion (3a) (ROBERTS, SIMMONS et.al.

x) In Klammern () angegebene oder einfach unterstrichene arabische Ziffern weisen auf Strukturformeln im Formelschlüssel Kap. 9 hin.

1953), das Dianion des Diketocyclobutendiols (3c) (COHEN, PARK et. al. 1959) und Tetraphenylcyclobuten-dylium-Kation (4) (FREEDMAN, FRANTZ 1962) werden als 2 π -Elektronensysteme mit aromatischem Charakter aufgefaßt und durch Delokalisierung der π -Elektronen stabilisiert.

In guter Uebereinstimmung mit der HUECKELschen Regel stehen experimentelle Befunde aus der Klasse der Hydroxycyclobutenone und -cyclobutendione. WOODWARD und SMALL (1950) konnten zeigen, daß das Dimere (5a) des Methylketens fast vollständig in der Enolform 3-Hydroxy-2.4-dimethylcyclobutenon (6a) vorliegt, und nach Untersuchungen von FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) führt die Dimerisierung von Phenylketen zu 3-Hydroxy-2.4-diphenylcyclobutenon (6b). Ebenso steht das von WASSERMAN und DEHMLOW (1962) synthetisierte Cyclobutan-1.3-dion (5b) im Gleichgewicht mit dem 3-Hydroxycyclobutenon (6c), wobei neben 6c 30% von 5b beobachtet wurde.

ROBERTS, SIMMONS et. al. (1953) fanden, daß 1-Phenyl-2.4-dichlorcyclobutenon-3) (6d) vollständig in der Keto-Form vorliegt und die Enolform 1-Phenyl-2.4-dichlor-3-hydroxycyclobutadien (7) mit 4 π -Elektronen nicht gebildet wird.

Zu diesen aciden Cyclobutenonen (6a-c) gehören auch das von SMUTNY, CASERIO und ROBERTS (1960) untersuchte 1-Phenyl-2-hydroxycyclobutendion (3b), sowie das von COHEN, LACHER und PARK (1959) und auf anderem Wege von MAAHS (1963) synthetisierte Diketocyclobutendiol (3c).

Es fehlte nicht an Versuchen, die besondere Stabilität dieser Hydroxycyclobutenone durch stärkere Beteiligung von Ionenstrukturen an der Mesomerie des Enols (WOODWARD, SMALL 1950; FARNUM, WEBSTER et. al. 1963/1964), oder durch 1.3- π -Wechselwirkung im Cyclobutensystem (SMUTNY, CASERIO, ROBERTS 1960) zu erklären. COHEN, LACHER und PARK (1959) führten die hohe Acidität des Diketocyclobutendiols (3c) auf die Stabilität des gebildeten planaren, in hohem Grad symmetrischen, resonanzstabilisierten Dianions (8b) zurück.

WEST, EVANS et.al. (1960) erkannten in 8b ein weiteres Bei-

spiel einer neuen Klasse aromatischer Anionen mit 2 π -Elektronen und der Summenformel $C_n O_n^{2-}$. Durch nähere Untersuchungen der Raman- und Infrarot-Spektren von $C_4 O_4^{2-}$ sowie $C_5 O_5^{2-}$ (ITO, WEST 1963) wurde ihre planare Struktur (D_{4h} und D_{5h}) bestätigt; einfache LCAO-HMO-Berechnungen durch WEST und POWELL (1963) ergaben für diese Anionen bei Annahme delokalisierten π -Elektronen einen Energiegewinn, der in engem Zusammenhang mit der thermischen Stabilität ihrer Salze und den Säure-Dissoziationskonstanten der Enole bzw. Endiole gesehen wurde.

In unserem Arbeitskreis waren Untersuchungen an substituierten Triphenylmethan-Farbstoffen hinsichtlich der Bildung des planar angeordneten Triphenylmethyl-Kations (sp^2 -hybridisiert) von besonderem Interesse (BROSER, KURRECK 1959; BROSER, PAETZKE 1962; BROSER, HARRER 1962; BROSER, LUEBKE 1964; BROSER, HARRER 1967).

Ersetzt man das zentrale Kohlenstoffatom des Aurins z.B. durch das Cyclobuten-diylium-Kation, gelangt man zu Verbindungen, die mit einer oder mehreren 4-Hydroxyphenyl-Gruppen am Vierring als Phenylloge des Diketocyclobutendiols (3c) aufzufassen sind. 3c besitzt als Dikation (8a) und als Dianion (8b) den Vierring des Cyclobuten-diylium-Kations, so daß phenylloge Verbindungen im Falle der Konjugation der Hydroxylgruppen in p-Stellung der Phenylringe mit dem zentralen Cyclobuten-diylium-Kation Vierringanaloga des Aurins darstellen. Sowohl das Dianion dieser Verbindungen als auch die durch Protonierung erhältlichen Dikationen müßten unabhängig vom Ladungszustand auf Grund ihrer vergleichbaren chromophoren Systeme farbig sein.

Die Reaktion p-substituierter Tolane mit Benzalchlorid führte kürzlich zu p-disubstituierten Triphenylcyclopropenylium-Kationen mit $\lambda_{\max.} 429 \text{ nm}$ (für Verbindungen mit 4-N.N-Dimethylaminophenylgruppen) und $\lambda_{\max.} 389 \text{ nm}$ (bei 4-Hydroxyphenyl-Derivaten) (BROSER, BROCKT 1967), die Dreiringanaloga des Malachitgrüns bzw. des Benzaurins darstellen.

In neuester Zeit konnten einige Autoren farbige Derivate des Diketocyclobutendiols (3c) herstellen. BROOKER, LINCOLN et. al. (1965) stellten bei ihren Untersuchungen von Farbe und Konstitution an Merocyaninen unter Verwendung von 2,2-Dimethylcyclobutandion-(1.3) die 3-Hydroxycyclobutenon-Gruppierung 2 als Ladungsträger im Molekül fest.

Kondensationsreaktionen mit Diketocyclobutendiol (Quadratsäure) (3c) führten TREIBS und JACOB (1965/1966/1968) mit aktiven Pyrrolen oder Phenolen durch und erhielten Bis-(1.3.5-trimethyl-pyrryl-(2))-dioxotetracyclotrimethin (10a), Bis-phloroglucyl-dioxotetracyclotrimethin (10b), Bis-resorcyl-dioxotetracyclotrimethin (10c) und den Tetrangulo-trimethin-Farbstoff (10d); MANECKE und GAUGER (1967) setzten primäre und sekundäre aromatische Amine mit 3c um und gelangten u.a. zum Betain 10e, während tertiäre aromatische Amine und Chinaldin-Derivate nach SPRENGER und ZIEGENBEIN (1966/1967/1968) zu 1.3-Bis-(dialkylaminophenyl)-cyclobutendyliumdiolat (10f) und 1.3-Bis-(N-alkylchinaldin)-cyclobuten-dyliumdiolat (10g) kondensieren. FARNUM, WEBSTER und WOLF (1968) beschreiben verwandte Verbindungen und isolierten aus 3-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon nach Oxidation mit Brom 2.4-Bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutadien-1.3-chinon (10h) als purpurfarbene Nadeln.

2. P r o b l e m s t e l l u n g

Im Rahmen dieser Arbeit sollte versucht werden, Phenylloge der Quadratsäure zu synthetisieren, da man auf Grund ihrer Aehnlichkeit mit den Triphenylmethan-Farbstoffen - als Vierringanaloga des Aurins - Farbigkeit von ihnen erwarten durfte.

Ersetzt man das zentrale Kohlenstoffatom dieser Verbindungs-
klasse durch kleine aromatische Ringe (z.B. das 2 π -Elek-
tronen enthaltende Cyclopropenyl- oder Cyclobuten-diylium-
Kation), ist anzunehmen, daß das Konjugationssystem der
Triphenylmethan-Farbstoffe hierbei erhalten bleibt.

Um die Wirkungsweise der in 4-Stellung am Phenylring befind-
lichen Substituenten auf das aromatische Cyclobuten-diylium-
Kation zu untersuchen, war die Synthese von

1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion,
1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion,
1.3-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2.3-dihydroxycyclobutenon,
1.2.3-Tris-(4-hydroxyphenyl)-3-hydroxycyclobutenon
und 1.2.3.4-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-3.4-dihydroxy-
cyclobuten-(1) interessant.

pK_a-Wert-Bestimmungen der aciden Hydroxycyclobutenone und
Hydroxycyclobutendione sowie vergleichende Betrachtungen
der Meßergebnisse aus Ultrarot- und Elektronenspektroskopie
ließen interessante Aussagen über die Elektronenverteilung
und Bindungsverhältnisse im Vierring erwarten.

3. Synthese substituierter Cyclobuten-,
Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate

Für die Bildung substituierter Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate ist die Synthese des Cyclobutenrings Ausgangspunkt aller weiteren Reaktionen. Dieser Ringschluß könnte durch intramolekulare Cycloadditionsreaktion aus cis-Butadien-Abkömmlingen oder Vinylketenen als mögliche Zwischenstufen erfolgen, da Ringöffnungsreaktionen halogenierter Phenylcyclobutenone (SILVERSMITH, ROBERTS et. al. 1958; JENNY, DRUEY 1960; BALDWIN, Mc DANIEL 1967) und des Diphenylcyclobutendions (BLOMQUIST, LA LANCETTE 1962) über Vinylketen-Zwischenstufen verlaufen.

Dieser Syntheseweg war aber nur für die Bildung des 3-Phenyl-2-chlorcyclobutenons (SILVERSMITH, KITAHARA, ROBERTS 1958) erfolgreich. Mehrfach jedoch wurden cis-Butadien-Abkömmlinge eingesetzt und durch electrocyclische Reaktion (WOODWARD, HOFFMANN 1965) in ein Cyclobuten-Derivat überführt.

Größere Bedeutung kommt der intermolekularen Cycloadditionsreaktion bei der Vierring-Bildung zu. Hinsichtlich der Orbital-symmetrie des Uebergangszustands ist bei Äthylen-Derivaten eine photochemische Cyclisierung energetisch begünstigt (HOFFMANN, WOODWARD 1965). Die in allen Fällen beobachtete thermische Cyclisierung kann daher nur über Meerstufen-mechanismen verlaufen und ist nicht als intermolekulare konzertierte Cycloadditionsreaktion aufzufassen. Die Dimerisierung asymmetrischer Fluorolefine ergab bei ausschließlicher 'Kopf-Kopf/Schwanz-Schwanz-Cyclisierung' cis-trans Isomere im Verhältnis 80%:20% (LACHER, BUECHLER, PARK 1952), was PARK, HOLLER und LACHER (1960) zu der Annahme radikalischer Zwischenstufen mit nahezu freier Drehbarkeit der Endgruppen in einer cis-Anordnung veranlaßte. Gleichartige Beobachtungen stammen von MONTGOMERY, SCHUELLER und BARTLETT (1964), die bei Einwirkung von 1.1-Dichlor-2.2-difluoräthylen auf das cis- und trans-Isomere des 2.4-Hexadiens

Cyclobutan-Verbindungen im Isomerengemisch 18 % cis- und 82 % trans-Form erhielten und für den Reaktionsablauf eine biradikalische Zwischenstufe annahmen.

Die Bildung der Phenylologen der Quadratsäure (3c) könnte hiernach z.B.

- 1.) durch Dimerisierung von p-substituierten Phenylacetylen-abkömmlingen mit Fluorolefinen und anschließender Hydrolyse,
- 2.) durch Umsetzung von 4-Hydroxyphenylacetylen mit Keten oder
- 3.) durch Substitutionsreaktionen halogenierter Cyclobutene mit darauffolgender Hydrolyse erreicht werden.

Wegen der milden Reaktionsbedingungen der Substitution durch metallorganische Verbindungen (DIXON, 1956; PARK, FONTANELLI 1963), entschieden wir uns für diesen Reaktionsweg, da mit zunehmender π -Elektronenanzahl die Realisierbarkeit thermischer Cyclisierungen abnimmt (HOFFMAN, WOODWARD 1965) und uns heterogene Reaktionen zur Vierringbildung nicht erfolgversprechend erschienen.

Ausgehend von halogenierten Cyclobuten-Derivaten skizzieren Abb. 1 und 2 den Synthesenverlauf.

3.1 Darstellung metallorganischer Verbindungen aus halogenierten Phenylderivaten und -äthern

Als Ausgangsverbindungen der Substitutionsreaktionen werden 1-Brom-4-hydroxyphenyl- und 1-Brom-4-methoxyphenyl-Derivate benötigt, deren Bildungsweise und Metallierung im Folgenden besprochen wird.

Phenole mit aktiven Wasserstoffatomen sind für die Bildung metallorganischer Verbindungen in der Regel ungeeignet. Diese Schwierigkeit läßt sich durch die Verwendung gemischter Aether, wie Alkyl-aryläther umgehen, setzt aber voraus, daß später eine Aetherspaltung zum Phenol möglich ist. Die Bildung lithiumaromatischer oder Grignard-Verbindungen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit vorzugsweise aus halogenierten Phenyl-äthern.

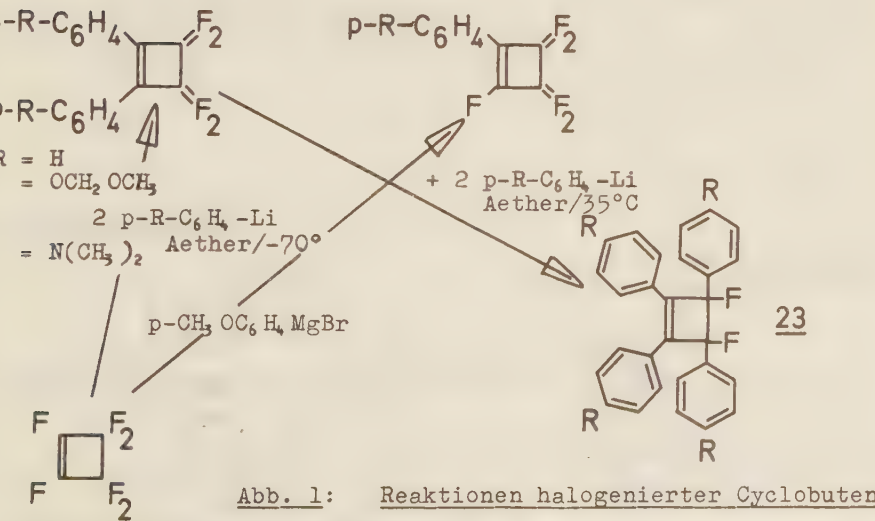


Abb. 1: Reaktionen halogenierter Cyclobutene

mit p-substituierten Grignard- u. Aryllithium-Verbindungen

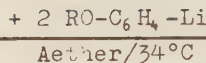
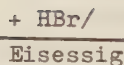


Abb. 2:

Bildungsweise substituierter Cyclobutenone und Cyclobutendione und ihre Reaktionen

3.1.1. 4-Bromphenyläther

Für die Bildung der 4-Bromphenyläther wurde überwiegend vom 4-Bromphenol ausgegangen, obgleich auch die Bromierung des Phenyläthers einen Syntheseweg darstellt, wobei jedoch mit dem Auftreten isomerer Bromverbindungen zu rechnen ist. Hydrolyseempfindliche Äther dürften unter den Reaktionsbedingungen der Substitution mit Bromlösung gespalten werden.

1-Methyl-4-bromphenyläther wurde nach MICHAELIS und WEITZ (1887) durch Bromierung von Anisol dargestellt. Anstelle des von den Autoren verwendeten Lösungsmittels Schwefelkohlenstoff benutzten wir erfolgreich Eisessig.

1-Trimethylsilyl-4-bromphenyläther wird nach SPEIER (1952) durch Reaktion von 4-Bromphenol mit Trimethylchlorsilan erhalten.

[2-Tetrahydropyranyl]-4-bromphenyläther synthetisierten PARHAM und ANDERSON (1948) durch Umsetzung von Phenolen mit überschüssigem 3.4-Dihydro-2H-pyran.

Methoxymethyl-phenyläther fand erfolgreich bei der Synthese phenolischer Polystyrole Anwendung, STERN, CASSIDY et. al. (1957) setzten Hydrochinon stufenweise mit Natriummethylat und Monochlordimethyläther in 100 proz. Ueberschuß zum Hydrochinondimethoxymethyläther um. Schon früher erhielten BRESLAUER und PICTET (1906) Methoxymethyl-phenyläther aus Phenolkalium und Monochlor-dimethyläther.

Wir synthetisierten Methoxymethyl-4-bromphenyläther durch Umsetzung von 4-Bromphenol bei 0°C mit n-Butyllithium zum 4-Brom-lithiumphenolat und anschließender Reaktion mit äquimolaren Mengen Monochlordimethyläther.

Triphenylmethyl-4-bromphenyläther setzten wir ebenfalls zur Bildung lithiumaromatischer Verbindungen ein. Er bildet sich bei der Reaktion von Triphenylchlormethan mit 4-Bromphenol.

Als Halogenwasserstoff-Akzeptor verwendeten wir Triäthylamin,

3.1.2. 4-Chlor-phenyläther

Neben den 4-Brom-phenyläthern fanden auch einige p-substituierte Chlorphenyläther Anwendung. So bildet sich analog zur Bromverbindung 1-Trimethylsilyl-4-chlorphenyl-äther (SPEIER 1952) und [2-Tetrahydropyranyl]-4-chlorphenyl-äther. Unsere Versuchsergebnisse sind in Tabelle I zusammengefaßt.

TABELLE I

Bildungsweisen halogener Phenyläther

Phenyläther	Schmp. °C Sdpp.torr	Ausgangs- verb.	Reaktions- medium Temp. °C	Ausbeute %
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$	---- 93 ₁₂	Anisol	Eisessig 10	83
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{OSi(CH}_3)_3$	---- 126 ₂₅	4-Brom- phenol	Benzol 30-70	quantitativ
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{O(C}_5\text{H}_9\text{O)}$	57,5 109 _{0.3}	4-Brom- phenol	Dihydro- pyran/25	60
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{OCH}_3$	---- 115 ₁₂	4-Brom- phenol	Aether 0-10	90
$\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{OC(C}_6\text{H}_5)_2$	130/131 ----	4-Brom- phenol	Benzol 30-70	78
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{OSi(CH}_3)_3$	---- 101 ₁₄	4-Chlor- phenol	Benzol 30-70	96
$\text{Cl-C}_6\text{H}_4\text{O(C}_5\text{H}_9\text{O)}$	46,5 114,5 _{1.5}	4-Chlor- phenol	Dihydro- pyran/25	56

3.1.3. Die Grignard - Reaktion

Wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit der Grignard-Verbindungen, verglichen mit den entsprechenden Lithium-Derivaten, führten wir die Umsetzung mit Magnesium nur mit Methyl-4-bromphenyläther und 1-Trimethylsilyl-4-bromphenyläther durch. Sie erfolgt mit aktivierten Magnesiumspänen in absol. Äther unter Sieden am Rückfluß.

Die Reaktion von 1-Trimethylsilyl-4-bromphenyläther ergibt neben aktiver Grignard-Komponente eine Reihe von Nebenprodukten (BROSER, SEEKAMP 1963), da Trimethylsilylphenyläther anfällig gegen Angriff und Umlagerung durch metallorganische Verbindungen sind. Die von SPEIER (1952) unter Einwirkung von Natriummetall beobachteten Reaktionen stellten wir auch bei Lithium- und Magnesiummetall fest; Lithiummetall verursachte diese Reaktionsfolge auch schon bei -20°C . Als Hydrolyseprodukte nach der Metallierungsreaktion von 1-Trimethylsilyl-4-bromphenyläther wurden Trimethylsilylphenyläther, 1-Trimethylsilyl-4-trimethylsilylphenyläther und 4-Bromphenol in unterschiedlichen Ausbeuten isoliert.

3.1.4. Die Metallierungs - Reaktion

Die Bildung lithiumaromatischer Verbindungen aus Lithium-Metall und Arylhalogeniden ist nicht auf alle 4-Bromphenyläther anwendbar. So hängt die Reaktionsfähigkeit von den funktionellen Gruppen der Arylbromide, den Versuchsbedingungen der Reaktion und dem Verteilungsgrad des Lithium-Metalls in der Lösung ab. GILMAN, SELBY et. al.

(1933) konnten zeigen, daß die Metallierung von 4-Bromtoluol und 4-Bromdimethylanilin unabhängig von den Reaktionsbedingungen zu quantitativen Ausbeuten an Lithiumaromaten führt, gleiches gilt für N.N-Bis-(trimethylsilyl)-4-bromaniline (BROSER, HARRER 1965), während die Metallierung von n-Butylbromid und Arylätthern wie 4-Bromanisol, 4-Bromphenetol stark von den Reaktionsbedingungen abhängt und Nebenreaktionen beobachtet werden (GILMAN, JACOBY et.al. 1939), die durch Folgereaktionen der gebildeten 4-Lithiumaryläther mit noch nicht umgesetztem 4-Bromphenyläther unter ortho-Metallierung zu erklären sind. Bei den von uns untersuchten Metallierungsreaktionen an 4-Brom- und 4-Chlorphenylätthern (vgl. Kapitel 3.3.1. Tab.III) reagierten ausschließlich [2-Tetrahydropyranyl]-4-brom- bzw.-4-chlorphenyläther mit metallischem Lithium, jedoch unter Bildung von [2-Tetrahydropyranyl]-2-lithium-4-halogenphenyläther. Methyl-4-lithiumphenyläther ist in 66-88 proz. Ausbeute erhältlich (GILMAN, SELBY et. al. 1933).

3.1.5. Die Metallaustausch - Reaktion

Die Halogen-Metall-Austauschreaktion zwischen Arylhalogeniden und Alkyl- oder Aryllithiumverbindungen stellt einen Gleichgewichtsprozeß dar, bei dem die Bildung jener lithiumorganischen Verbindung begünstigt wird, deren Carbeniat-Anion die höchste Elektronegativität besitzt (APPLEQUIST und O'BRIEN 1963; WINKLER und WINKLER 1966a; 1966b). In diesem Zusammenhang haben Resonanzeffekt und induktiver Effekt der Substituenten an Arylhalogeniden für die Metallaustauschreaktion große Bedeutung (SUNTHANKAR, GILMAN 1951). Der Reaktionsablauf wird zusätzlich noch von Faktoren bestimmt, die auf Lösungsmittel, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur zurückzuführen sind. In der Lösungsmittelreihe Petroläther - Cyclohexan - Benzol - Dimethylanilin - Diäthyläther - Dibutyläther wird die Metallaustauschreaktion in Richtung auf den Dibutyläther

hin begünstigt; bei -80°C werden geringere Ausbeuten beobachtet als beim Sieden am Rückfluß, ferner werden maximale Ausbeuten bei möglichst kurzer Reaktionszeit erreicht; die Reaktionsfähigkeit steigt in der Reihe Methyllithium - Phenyllithium - n-Butyllithium - Aethylolithium - n-Propyllithium an (GILMAN, MOORE 1940).

Die im Rahmen dieser Untersuchung durchgeführten Metall-austauschreaktionen an halogenierten Phenyläthern (Tab. III) erforderten in Diäthyläther stets längere Reaktionszeiten unter Sieden am Rückfluß. Hier ist die Einhaltung der experimentell ermittelten Reaktionsdauer von besonderer Bedeutung, da längere und auch kürzere Reaktionszeiten zu erheblichen Ausbeuteschwankungen führen. GILMAN, MOORE et. al. (1940) beobachteten bei der Reaktion von Brombenzol mit n-Butyllithium folgende Reaktionsweise:

TABELLE II

Metallausaustausch-Reaktion von Brombenzol mit n-C₄H₉Li

Brombenzol mmol	n-Butyllithium m/Mol	Reaktionszeit Std.	Reaktionstemperatur °C	Ausbeute an Benzoesäure
10	20	0.25		50%
50	50	0.5		46%
50	50	1.0	35	36%
50	50	5.0	35	15%
50	50	20.0	35	Spuren

Bei längeren Reaktionszeiten unter erhöhter Temperatur tritt eine Nebenreaktion des n-Butyllithiums in Erscheinung, die von EASTHAM und GIBSON (1963) beschrieben wurde:



Alle diese Einflüsse konnten auch bei der Metallausaustausch-

TABELLE III

Die Metallaustauschreaktion von
4-Halogenarylverbindungen mit Alkyl-Lithium

Halogenaryl- verb. (X=C ₆ H ₄) mMol	Alkyl- lithium mMol	Reakt. temp. °C	Reakt. zeit Stdn.	Reaktions- produkt	Aus- beute %
Br-X-OCH ₃ 50	C ₄ H ₉ Li 45	0	0.25	X-OCH ₃ Br-X-OCH ₃	55 40
BrX-OSi(CH ₃) ₃ 61	C ₄ H ₉ Li 61	25	4.0	R ₃ SiX-OSiR ₃ R=CH ₃	44
Br-X-O(C ₅ H ₉ O) 20	C ₄ H ₉ Li 22	35	2.0	BrXO(C ₅ H ₉ O) zurück	42
Br-X-OCH ₂ OCH ₃ 49	C ₄ H ₉ Li 50	25	1.0	+ CO ₂ HO-X-COOH	50
49	50	25+ 35	1.0+ 0.5	HO-X-COOH	39
49	50	25+ 35	1.0+ 1.0	HO-X-COOH	34
Cl-X-O(C ₅ H ₉ O) 87	C ₄ H ₉ Li 87	35	4.0		23
Br-X-OH 87	C ₄ H ₉ Li 190	35	1.5	+ CO ₂ HO-X-COOH	52
50	100	35	0.5	HO-X-COOH	8
50	100	35	1.5	HO-X-COOH	41
50	100	35	2.0	HO-X-COOH	35
Br-X-OH 87	C ₂ H ₅ Li 192	25	1.0	+ CO ₂ HO-X-COOH	0
87	192	25+ 35	1.0+ 0.5	HO-X-COOH	33
87	192	25+ 35	1.0+ 1.0	HO-X-COOH	75

Reaktion an halogenierten Phenyläthern beobachtet werden und sind bei der Bildung der Lithiumverbindungen zu beachten. So bildeten sich als Nebenprodukte Buten-1, n-Octan (aus $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Br} + \text{LiC}_4\text{H}_9$), sowie Triphenylmethan aus Triphenylmethyl-4-bromphenyläther und n-Butyllithium. Unsere Ergebnisse zeigt Tabelle III.

3.2. Reaktionsweisen fluorierter Cyclobuten-Derivate

1954 berichteten TARRANT und WARNER erstmals über die Additionsreaktion von Grignard-Verbindungen an Fluorolefinen. DIXON (1956) untersuchte Eliminierungsreaktionen von Fluorolefinen mit lithiumorganischen Verbindungen und setzte u.a. Perfluorcyclobuten (IIa) als Olefin zur Reaktion ein. Die Reaktionen wurden mit Alkyl-, Aryl-4-N,N-Dimethylaminophenyl-lithium und heterocyclischen Lithiumverbindungen durchgeführt. PARK und FONTANELLI (1963) führten Substitutionsreaktionen mit fluorierten Cyclobuten-Derivaten durch und setzten IIa und IIb mit Methyl-, n-Propyl- und Phenylmagnesiumbromid um.

Bedingt durch ihre Bildungsweise aus halogenierten Olefinen standen für nukleophile Substitutionsreaktionen eine Reihe unterschiedlich halogener Cyclobuten-Derivate zur Verfügung. Aus ihrem Reaktionsverhalten ist für die überwiegende Mehrzahl der Umsetzungen ein Mechanismus anzunehmen, bei dem die Cyclobuten-Doppelbindung den Angriffspunkt bildet. Die Interpretation des Reaktionsablaufs reicht von der Annahme der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Bildung eines Carbanions, der Analogie zur Äthersynthese nach WILLIAMSON oder der Annahme eines Additions-Eliminierungs-Mechanismus' bis zur Erklärung der Reaktionsfolge durch einen "energiearmen $\text{S}_{\text{N}}2$ ' Uebergangszustand" oder "concertierten $\text{S}_{\text{N}}2 / \text{S}_{\text{N}}2$ ' Prozeß" (PARK, LACHER, DICK (1966); weitere Zitate ebenda).

PARK, LACHER und DICK (1966) konnten durch umfangreiche

eigene Untersuchungen zeigen, daß eine Reihe von Regeln, abgeleitet aus Kenntnissen über die Stabilität von Carbanionen, erfolgreich zur Interpretation der nukleophilen Substitution an Cyclobuten-Derivaten verwendet werden können. So lassen zahlreiche Reaktionsweisen nicht nur eine Erklärung mit Hilfe von Additions-Eliminierungsreaktionen oder concertierten S_N2' -Reaktionen mit anschließender Allylumlagerung zu, sondern in einfacher Weise auch über Carbanionen als Zwischenprodukte. Diese Carbanion-Hypothese erklärt auch Substitutions-Reaktionen halogener Cyclobutene mit Grignard-Verbindungen, obwohl sie von PARK, LACHER und DICK (1966) aus experimentellen Ergebnissen der Umsetzung halogener Cyclobutene mit Aethylat-Ionen abgeleitet wurde. Unsere Ergebnisse mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid, Aryllithium-Verbindungen und aus Reaktionen 4-methoxyphenylsubstituierter Cyclobuten-Derivate mit Aethylat-Ionen unterstützen ebenfalls die Annahme von Carbanion-Zwischenstufen bei diesen Reaktionen.

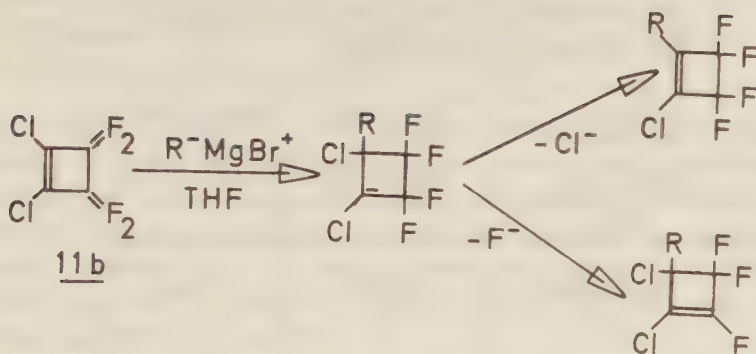
3.2.1. Reaktionen mit p-substituierten Grignard-Verbindungen

Nukleophile Substitutionsreaktionen mit p-substituierten Grignard-Reagenzien sind in der Reihe fluorierter Cyclobutene bisher nicht bekannt geworden. Während PARK und FONTANELLI (1963) 1.2-Dichlortetrafluorcyclobuten (11b) und Perfluorcyclobuten (11a) mit Phenylmagnesiumbromid umsetzten und aus der Dichlorverbindung 11b sich in 65 proz. Ausbeute nur das Monosubstitutionsprodukt 11g bildete und 11a ein Gemisch aus Mono- und Disubstitutionsprodukt (11g und 11c) ergab, erhielten wir mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid stets das Monosubstitutionsprodukt. Unter den von den Autoren angegebenen Reaktionsbedingungen erbrachte die Reaktion von 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid mit 1.2-Dichlortetrafluorcyclobuten (11b) in siedendem Äther dagegen keine Umsetzung (BROSER, SEEKAMP 1963). Erst bei weiteren Versuchen, Versetzen der ätherischen Reaktionslösung mit absol. Benzol

bis zu einer Reaktionstemperatur von 75°C, konnte nach 12-stündiger Reaktionszeit die Substitution zum 1-(4-Methoxyphenyl)-2-chlortetrafluorocyclobuten (21a) in 12 proz. Ausbeute beobachtet werden. Erfolgt die Umsetzung 5 Stunden lang bei 60°C in Tetrahydrofuran, werden neben 7,7 % Monosubstitutionsprodukt (21a), 27 % 4.4'-Dimethoxybiphenyl, 18 % Anisol und 61 Gewichtsprozent eines fluorhaltigen, dunkelroten Oels isoliert, das bei Raumtemperatur Fluorwasserstoff abzuspalten beginnt.

In neuester Zeit wandten sich auch PARK, SULLIVAN und MURTRY (1967) der Untersuchung von Substitutionsreaktionen und Umlagerungen alicyclischer Fluorolefine mit Grignard-Verbindungen zu. Sie fanden, daß Perfluorocyclobuten (11a) bei der Reaktion mit Phenyllithium ausschließlich die Diarylverbindung ergab, während bei der Umsetzung mit 1.2-Dichlorcyclobuten (11b) in Äther weniger als 1 % des Reaktionsproduktes die Diarylverbindung war, in Tetrahydrofuran aber neben geringen Mengen Monosubstitutionsprodukt z.B. bei der Umsetzung mit Äthylmagnesiumbromid in 82 proz. Ausbeute 1.2-Diäthyltetrafluorocyclobuten-1 entsteht und als Nebenprodukt 18 % 1-Chlor-2.3.3-trifluor-4.4-diäthylcyclobuten (11h) gebildet wird. Diese Reaktionsweise bestätigt auch für die Grignard-Reaktion die Annahme eines Carbeniat-Anion-Zwischenproduktes, das sich unter Abspaltung eines Fluorid- bzw. Chlorid-Ions zum Cyclobuten-Derivat stabilisiert (siehe Formelbild).

Wird die Reaktion mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid bei 0°C unter Einleitung von Perfluorocyclobuten (11a) durchgeführt, sind nach Hydrolyse und Rektifikation des resultierenden Oels 1-(4-Methoxyphenyl)-pentafluorocyclobuten (21b) in 38 % Ausbeute erhältlich. Das Auftreten der Diarylverbindung (21c) konnte von uns nicht beobachtet werden.



Auch 1-Aethoxy-2-chlor-tetrafluorcyclobuten (**11e**) läßt sich mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid in Aether/Tetrahydrofuran umsetzen und ergibt nach 3-stündiger Reaktionszeit bei 60°C **21a** in 45 proz. Ausbeute. SULLIVAN, LACHER und PARK (1964) untersuchten die Reaktion von **11e** unter ähnlichen Bedingungen mit Aethylmagnesiumbromid und isolierten 1.2-Diäthyl-tetrafluorcyclobuten (17%) und 1-Aethyl-2-chlortetrafluorcyclobuten (15%) neben 32 % Ausgangsverbindung **11a**.

Im Rahmen unserer Untersuchungen mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid und fluorierten Cyclobutenderivaten versuchten wir auch eine Umsetzung mit 1-Chlor-2.4.4-triäthoxy-difluorcyclobuten (**11f**), konnten aber nur die Ausgangsverbindungen quantitativ zurückgewinnen. Eine Ausnahme machte die früher gefundene Reaktion (BROSER, SEEKAMP 1963) von **11f** mit der Grignard-Verbindung aus Trimethylsilyl-4-bromphenyläther. 8-stündiges Erwärmen in Tetrahydrofuran auf 65°C bildet zu 21 % 1-(Trimethylsiloxyphehyl)-2.4.4-triäthoxydifluorcyclobuten (**11i**), das durch Destillation nicht von den Ausgangsverbindungen abgetrennt werden kann, sondern erst nach Hydrolyse mit konz. Salzsäure Diketocyclobutendiol (**3c**) und

TABELLE IV

Umsetzungen halogener Cyclobutene
mit Grignard-Verbindungen

Cyclo- buten- Derivat mMol	Grignard- Verbindung PhMgBr = p-C ₆ H ₄ MgBr mMol	Lösungs- mittel/ Reaktions- temp. °C	Reaktions- produkte Ausbeuten %
<u>11b</u> 98	CH ₃ O-PhMgBr 270	Aether 35	keine
100	270	Aether/ Benzol 75	<u>21a</u> 12
100	180	THF 60	<u>21a</u> 7.5
<u>11a</u> 62	CH ₃ O-PhMgBr 91	Aether 0	<u>21b</u> 38
<u>11e</u> 100	CH ₃ O-PhMgBr 264	THF/Aether 55	<u>21a</u> 45
<u>11f</u> 120	CH ₃ O-PhMgBr 52	THF 78	keine
152	R ₃ SiO-PhMgBr 150 R=CH ₃	THF 65	<u>11i</u> 21

1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxycyclobutendion (22a) ergibt.
Tabelle IV gibt unsere Umsetzungen wieder.

3.2.2. Reaktionen mit p-substituierten Aryllithium-
Verbindungen

Unsere Untersuchungen befassen sich mit Um-
setzungen von Perfluorcyclobuten (11a) mit den metall-

organischen Verbindungen 4-Lithium-phenoxyllithium (BROSER, SEEKAMP 1966), 4-(N.N-Dimethyl-)-aminophenyllithium, 4-Methoxymethoxyphenyllithium, 4-Triphenylmethyl-oxyphenyllithium, 4-(2-Tetrahydropyranyl-)-oxyphenyllithium und 2-(2-Tetrahydropyranyloxy-)-5-chlor-phenyllithium.

DIXON (1956) demonstrierte die große Reaktionsfähigkeit aromatischer Lithiumverbindungen mit Fluorolefinen, indem er zeigte, daß bei Einwirkung von Phenyllithium auf Tetrafluoräthylen bei -80°C Trifluorstyrol gebildet, bei Zugabe von Tetrafluoräthylen zu 2 Äquivalenten Phenyllithium bei -80°C Difluorstilben synthetisiert wird und man bei Raumtemperatur Tetraphenyläthylen erhält.

Mit Perfluorcyclobuten (11a) reagieren Lithium-Verbindungen zum Mono- bzw. Disubstitutionsprodukt (DIXON 1956), so daß man für die Synthese der Diarylverbindungen die überschüssige, substituierte Aryllithiumverbindung, auf -80°C gekühlt, mit Perfluorcyclobuten (11a) versetzt. Problematisch für diese Reaktion bleibt nur die Bildung der Aryllithium-Komponente durch die Metallaustauschreaktion, da n-Butyllithium ebenfalls mit Perfluorcyclobuten (11a) unter genannten Bedingungen zum 1.2-Dibutyltetrafluorcyclobuten (21c) reagiert. Diese Tatsache erklärt unsere zum Teil geringen Ausbeuten an arylsubstituiertem Cyclobuten-Derivat. (Tab. V).

Auch BLOMQUIST und LA LANCETTE (1961) erhielten bei der Umsetzung von Phenyllithium mit 11a neben teerigen Produkten nur Ausbeuten von 23 % an 11c. So hängt die erfolgreiche Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen aus Arylälthern in starkem Maße von der Bildung der substituierten Phenyllithium-Komponente und den Folgereaktionen der entstandenen Produkte ab. Neben der Bildung von 1.2-Diphenyltetrafluorcyclobuten (11c) ergab die Reaktion von 11a mit Phenyllithium ein Nebenprodukt, das BLOMQUIST und LA LANCETTE (1961) als 1.4-Diphenyl-1.2.3.4-tetrafluorbutadien-(1.3) identifizierten. Seine Bildung wurde über eine Reaktion des Phenyllithiums mit den CF_2 -Gruppen des Cyclobutens 11a, mit

anschließender thermischer Isomerisierung gedeutet.

Um diese Hypothese zu untersuchen und sie möglicherweise für die Bildung tetraphenylsubstituierter Cyclobuten-Derivate einzusetzen, ließen wir Phenyllithium bei -70°C mit 11a zu 1.2-Diphenyl-tetrafluorcyclobuten (11c) reagieren und setzten die Reaktionslösung in siedendem Äther mit weiteren 2 Äquivalenten Phenyllithium um. Aus der Reaktionsmischung ließ sich 1.2.3.4-Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobuten (23a) isolieren. Diese Reaktionsweise wurde auch mit 4-Lithiumphenoxyllithium, 4-Triphenylmethyl-oxyphenyllithium und 4-(N.N-Dimethyl)-aminophenyllithium untersucht. Als Endprodukte waren aber nur die 1.2-Diarylverbindungen 21d bzw. 21e erhältlich. (Unsere Ergebnisse zeigt Tab. V).

Im Rahmen ihrer Untersuchungen der Reaktionsweise halogener Phenylcyclobutene setzten KITAHARA, ROBERTS et. al. (1960) 1.1-Difluor-2.4-dichlor-3-phenylcyclobuten (11k) mit Phenyllithium bei 0°C um. Als Zwischenprodukt isolierten die Autoren 1.1-Difluor-2.3.4-triphenylcyclobuten (24), das mit überschüssigem Phenyllithium unter HF-Abspaltung ein unbeständiges Phenylcyclobutadien-Derivat ergab und sich zum anti-1.2-Difluor-3.4.5.6.7.8-hexaphenyltricyclo-[4.2.0.0]-octa-3.7-dien (25) dimerisierte. Die Hydrolyse von 24 mit konz. Schwefelsäure ergab 2.3.4-Triphenylcyclobutenon (26) (NAGARAJAN, ROBERTS et. al. 1964).

Setzt man Perfluorcyclobuten (11a) und 1-(4-Methoxyphenyl)-pentafluorcyclobuten (21b) mit 4 Mol 4-Methoxymethyl-oxyphenyllithium um, bildet sich nur wenig Diarylverbindung 21f, die leicht zu 21d hydrolysiert und aus der mit HBr/Eisessiglösung 22b zu erhalten ist. Hauptprodukt der Reaktion ist jeweils ein hellbraunes, amorphes Pulver, das als das Tetraaryl-3.4-difluorcyclobuten 23b bzw. 23c anzusehen ist (vergleiche Kap. 5.2.) und mit unseren anderen Ergebnissen in Tabelle V zusammengefaßt wird.

TABELLE V

Die Umsetzung halogenerter Cyclobutene mit
p-substituierten Aryllithium-Verbindungen

Cyclo- buten- Derivat mMol	Lithium- aromat PhLi= p-C ₆ H ₄ Li mMol	Lösungs- mittel Reaktions- temp. °C	Reaktions- produkte Ausbeute %
<u>11c</u> 16	H-PhLi 160	Aether 35	<u>23a</u> 39
<u>11a</u> 200	CH ₃ OCH ₂ O-PhLi 200	Aether -70	<u>21f</u> 46
<u>21f</u> 55	CH ₃ OCH ₂ O-PhLi 200	Aether 25	<u>23b</u> 50
<u>21b</u> 20	CH ₃ OCH ₂ O-PhLi 60	Aether 35	<u>23c</u> 38
<u>11a</u> 70	(C ₅ H ₉ O)O-  -Cl 150 Li	Aether -70	<u>21g</u> 43
<u>11a</u> 100	(C ₆ H ₅) ₃ C-O-PhLi 150	Aether -70	<u>21d</u> 20
<u>11a</u> 20	HO-PhLi 50	Aether -70	<u>21d</u> 51
<u>11a</u> 100	HO-PhLi 570	Aether -70/35	<u>21d</u> 65
<u>11a</u> 37	(CH ₃) ₂ N-PhLi 65	Aether -65	<u>21e</u> 61
<u>21e</u> 22	(CH ₃) ₂ N-PhLi 65	Aether 35	keine Umsetzung

3.2.3. Die Reaktion mit Aethylat-Ionen

Alkoxy-cyclobuten-Derivate gewannen als Vorstufen für die Bildung substituierter Cyclobutenone und Cyclobutendione besondere Bedeutung (Vergl. Kap. 3.1.1.). Ausgedehnte Untersuchungen des Reaktionsmechanismus' dieser Alkoxy-Substitution im Department of Chemistry der Universität von Colorado unter J.D. PARK führten zu der schon erwähnten Theorie der Carbanion-Zwischenstufen (PARK, LACHER, DICK 1966) und der Annahme einer Stabilisierung dieser Zwischenstufen durch Substituenteneinfluß in β -Stellung des Cyclobutan-Carbanions (PARK, DICK, ADAMS 1965).

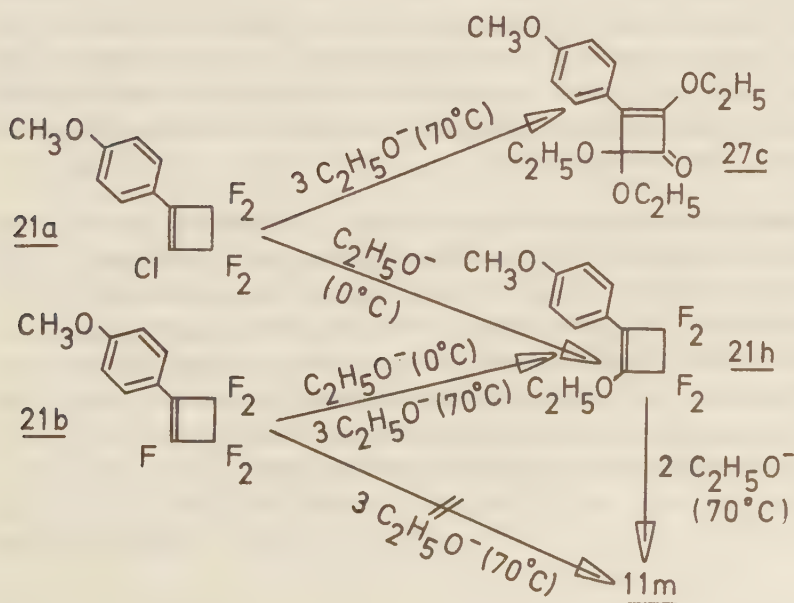
Für unsere Arbeit ist die Bildung von Cyclobutenäthern zur Synthese p-substituierter Phenylcyclobutendione von besonderer Bedeutung, da die metallorganische Synthese zu p-phenylsubstituierten, halogenierten Cyclobutenderivaten 27a und 27b führt, die durch saure Hydrolyse nicht in die entsprechenden Hydroxyverbindungen überführbar sind, und da die Synthese über Cyclobutenäther auch nur teilweise gelingt (Vergl. Kap. 3.2.1.). Daher untersuchten wir nukleophile Substitutionsreaktionen von 21a und 21b mit Kaliumhydroxid in äthanolischer Lösung (Vergl. Tab. VI).

Bei der Umsetzung unter Eiskühlung und im Molverhältnis 1:1, bilden 21a und 21b 1-(4-Methoxyphenyl)-2-äthoxy-tetrafluorocyclobuten (21h). Hierbei wird eine erhöhte Reaktivität von 21a gegenüber 21b beobachtet. Mit überschüssigem Kaliumhydroxid in Äthanol bildet sich in der Siedehitze aus 21a 1-(4-Methoxyphenyl)-2.4.4-triäthoxycyclobutenon (27c), während nach Umsetzung mit 21b unter den gleichen Bedingungen aus dem Reaktionsgemisch nur 21h isoliert werden kann. Erst aus 21h ist im weiteren Verlauf der Reaktion 11m zu erhalten. Unsere Ergebnisse enthält Tab. VI und das sich anschließende Reaktionsschema.

TABELLE VI

Umsetzungen substituierter Cyclobutene mit Kaliumhydroxid in äthanolischer Lösung

Cyclobuten-Derivat (mMol)	Reagens (mMol)	Reaktions-temp. °C	Reaktionsprodukte (Ausbeute %)
<u>11a</u> (60)	C ₂ H ₅ ONa(150)	0	<u>11d</u> (74)
<u>11b</u> (50)	KOH (50)	0	<u>11e</u> (64)
<u>11e</u> (80)	KOH (240)	78	<u>11f</u> (74)
<u>21a</u> (50)	KOH (50)	0	<u>21h</u> (65)
(50)	KOH (150)	78	<u>27c</u> (76)
<u>21b</u> (50)	KOH (50)	0	<u>21h</u> (75)
(50)	KOH (150)	78	<u>21h</u> (95)
<u>21h</u> (24)	KOH (112)	78	<u>11m</u> (95)



3.2.4. Die Hydrolyse-Reaktion mit Kaliumhydroxid-Lösung

Hydroxyverbindungen substituierter Cyclobutane und Cyclobutene wurden in der Literatur mehrfach erwähnt. Sie stehen in der Reihe der Cyclobutenone als Enole mit den entsprechenden Cyclobutanonen im Gleichgewicht und waren stets die stabileren Formen (WOODWARD, SMALL 1950; WASSERMAN, DEHMLow 1962). Von PARK und FRANK (1967) wurden sie als nicht zu isolierende Zwischenstufen der sauren Hydrolyse bei der Bildung von Cyclobutenon-Derivaten angesehen.

1.2-Diphenyl-3.4-dihydroxycyclobuten-1 bildet sich bei der Reduktion von 1.2-Diphenylcyclobutendion (22g) mit Lithium-aluminiumhydrid (BLOMQUIST, LA LANCETTE 1964). Die Oxidation von Diketocyclobutendiol (3c) mit verd. Salpetersäure oder Brom bei 0°C ergab Octahydroxycyclobutan (WEST, NIU, ITO 1963). CRIEGEE und LOUIS (1957) erhielten cis- und trans-Tetramethyl-3.4-dihydroxycyclobuten-1 unter HCl-Eliminierung bei der Solvolyse allylständiger Halogenatome in wasserhaltigem Lösungsmittel.

Solvolyse-Reaktionen in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung wurden in der Literatur nicht beschrieben. Versuche der Umsetzung substituierter Cyclobutendione mit methanolischem Alkali führten zur Ringsprengung (SKATTEBØL, ROBERTS 1958; BLOMQUIST, LA LANCETTE 1962).

Eine Umsetzung p-substituierter Phenylcyclobutene mit wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ist bei guter Löslichkeit im Reaktionsmedium möglich. Die Hydrolyse von 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-tetrafluorcyclobuten (21d) in wässriger Kaliumhydroxid-Lösung ergibt 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion (22b). Die Tetrafluorcyclobuten-Derivate 21a, 21b, 21e, 21f und 21g sind nach der Reaktion unverändert aus der Reaktionsmischung erhältlich.

3.2.5. Die Hydrolyse - Reaktionen mit BRØNSTED- und LEWIS - Säuren

SMUTNY, CASERIO und ROBERTS (1960) beobachteten im Rahmen ihrer Untersuchungen mit fluorierten Phenylcyclobuten-Derivaten den Angriff der CF_3 -Gruppe beim Erwärmen in konz. Schwefelsäure auf 100°C.

Die Hydrolyse durch Säuren wird von Elektronendonator-Gruppen in 1-Stellung an der Doppelbindung des Cyclobutenrings stark beeinflusst. 1-(Diäthylamino)-pentafluorcyclobuten (11n) löst sich in kalter Schwefelsäure unter sofortiger Bildung des 1-Diäthylamino-2.4.4-trifluorcyclobutenons (27d), während Perfluorcyclobuten (11a) nicht hydrolysiert, sondern mit Pyridin einen instabilen Komplex bildet, der mit Feuchtigkeit 3.3-Difluor-2.4-diketocyclobutylpyridiniumbetain (27e) ergibt, in Schwefelsäure aber nicht weiter hydrolysiert (vergl. PARK, FRANK (1967), Tabelle VII und Formelschema).

Ebenso lassen sich fluorierte Cyclobutenäther leicht hydrolysieren, die Dialkoxyverbindung 11d geht beim Erwärmen in 50 proz. Schwefelsäure (COHEN, LACHER, PARK 1959), die Trialkoxy-Verbindung 11f bei Hydrolyse in 12n Salzsäure (WEST, NIU, ITO 1963) oder Sieden in Wasser (PARK, COHEN, LACHER 1962), in Diketocyclobutendiol (3c) über. Auch andere Elektronendonator-Gruppen beschleunigen die Hydrolyse, wie es Tabelle VII zeigt.

p-substituierte Phenylcyclobutene, die wir zur Hydrolyse eingesetzt haben, tragen Elektronendonator-Gruppen in 4-Stellung am Phenylring oder als Alkoxycyclobuten-Derivat die Aethoxy-Gruppe an der Cyclobuten-Doppelbindung. Die Hydrolyse in warmer konz. Schwefelsäure erwies sich als ungeeignet, da unter diesen Bedingungen substituierte, aromatische Verbindungen schon sulfoniert wurden und im sauren sowie alkalischen Medium leicht lösliche Verbindungen ergaben, die schwer zu trennen und rein zu isolieren waren (BROSER, SEEKAMP 1963).

Die Hydrolyse kann aber auch mit konjugierten oder LEWIS-Säuren erreicht werden. Je nach Cyclobuten-Derivat wird mit Bromwasserstoff/Eisessig-Lösung, 65 proz. Bromwasserstoffsäure, wässriger oder alkoholischer Salzsäure oder auch nur Wasser aus der CF_2 -Gruppe eine Carbonylgruppe gebildet.

Einen guten Einblick in den Reaktionsablauf lieferte die IR-Spektroskopie, die durch das Auftreten der C=O -Frequenzen im Spektrum den Erfolg der angewandten Hydrolyse-methode zu erkennen gab und die Identifizierung der Reaktionsprodukte durch die Carbonylabsorptionsbanden im Zusammenhang mit anderen spektralen Eigenschaften sehr erleichterte (vergl. Kap. 4.2.).

Zur Bildung von 4-Hydroxyphenylcyclobuten-Derivaten ist außerdem eine Aetherabspaltung der Alkoxyarylcyclobutene erforderlich. Außer der Methoxyphenylbindung lassen sich aber alle eingesetzten Aether durch Säuren in die 4-Hydroxyphenylverbindung umwandeln. Da wässrige Jodwasserstoffsäure jedoch nicht nur die Aetherspaltung bewirkt, sondern auch die CF_2 -Gruppe angreift und andererseits HJ leicht zu Jod oxidiert, was die Reaktionen unübersichtlich gestaltet, ist HJ zur Aetherspaltung hier nicht geeignet.

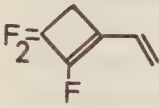
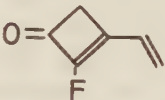
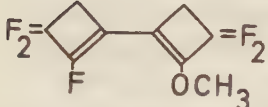
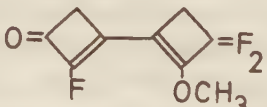
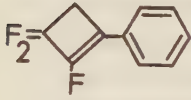
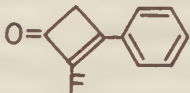
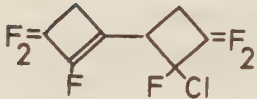
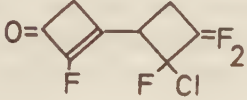
Zur Spaltung von Methyl-aryläther kann jedoch erfolgreich Bromwasserstoffsäure, in Wasser oder Eisessig gelöst, eingesetzt werden (BURWELL 1954); auch LEWIS-Säuren, vorzugsweise Aluminiumhalogenide (HARTMANN, GATTERMANN 1892; PFEIFFER, HAACK 1928; PFEIFFER, LOEWE 1936; BURWELL JR. 1954) sind für Aetherspaltungen angegeben worden.

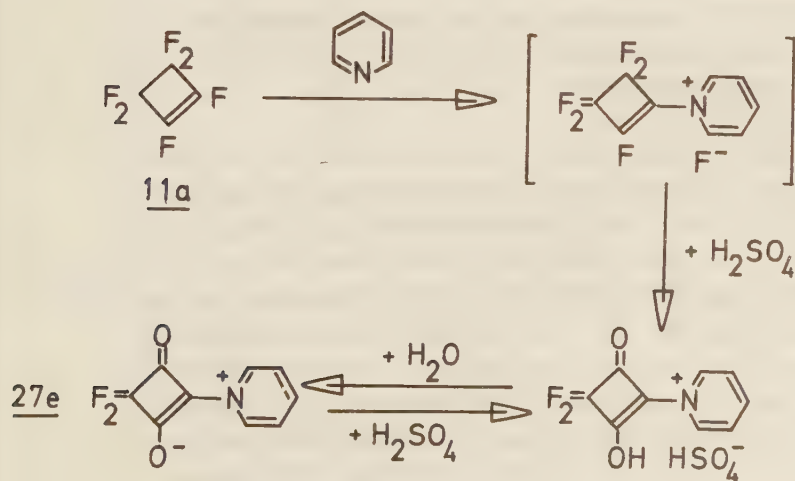
Wir stellten fest, daß die Reaktion fluorierter, p-methoxyphenylsubstituierter Cyclobutene mit HBr/Eisessiglösung unter Sieden am Rückfluß und bei Reaktionszeiten von 4-8 Stunden zur Bildung von 4-Hydroxyphenylcyclobutenon-Derivaten führt. Wässrige Bromwasserstoffsäure verursacht Aetherspaltungen der Methoxyphenyl-Derivate, wässrige oder alkoholische Salzsäure spaltet Methoxymethyl- und Tri-

TABELLE VII

nach PARK und FRANK (1967)

Hydrolyse 1-substituierter Trifluorocyclobuten-
Derivate in 96 proz. Schwefelsäure

Ausgangsverbindung	Endverbindung	Reaktions- temperatur/ Reaktionszeit
		10°-20°C 2 Min.
		50°C 4-5 Min.
		95°C 8 Min.
		95°C 2.5 Stdn.



methylsilyl-phenyläther, sowie beim Erwärmen Cyclobuten-äthyläther, wie es Tabelle VIII zusammenfaßt.

Die p-Hydroxyphenylgruppe als Elektronendonator in 1-Stellung am fluorierten Cyclobuten ermöglicht in wässriger Lösung die Substitution der CF_2 -Gruppe in 3-Stellung zum Cyclobutenon. Werden konjugierte oder LEWIS-Säuren eingesetzt, kommt es neben der Aetherspaltung intermediär zur Ausbildung von Cyclobutenylium-Kationen, erkenntlich an der dunkelroten Farbe der Reaktionslösung. Ein Beispiel hierfür ist Verbindung 21b, die in benzolischer Lösung mit AlBr_3 oder AlCl_3 der Aetherspaltung unterliegt und ein Cyclobutenylium-Kation (dunkelrote Farbe der Lösung) bildet, das im Sinne einer FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung mit dem Lösungsmittel reagiert. Durch Hydrolyse bildet sich ein Cyclobuten-Derivat, dessen IR-Spektrum die Wagging-Schwingungen monosubstituierter Aromaten enthält und dessen Kernresonanzspektrum ein Protonenverhältnis von 14:1 ($\delta=6,8-7,2 : 3,88$ p.p.m.) wiedergibt. Dies sind die spektroskopischen Daten für 1-(4-Hydroxyphenyl)-2.3.4-trifluor-3.4-diphenylcyclobuten-1 (14 Phenylprotonen : 1 OH-Proton, Austausch durch D_2O).

3.2.6. Die Bildungsweise von Cyclobutenylium- oder Cyclobuten-dylium-Kationen mit Protonen- und LEWIS-Säuren

Verschiedene Autoren beobachteten die leichte Kationbildung substituierter Cyclobutene und versuchten diese mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie näher zu untersuchen. KATZ und GOLD (1964) erhielten in Methylenchloridlösung aus halogenierten Cyclobuten-Derivaten mit Aluminiumchlorid das 1.2.3.4-Tetramethylcyclobutenylium-Kation (auch als Homocyclopropenylium-Kation aufgefaßt), verglichen es mit einfachen Allyl-Kationen im Hinblick auf eine 1.3-Wechselwirkung der $2p$ -Atomorbitale und wiesen mit Hilfe spektroskopischer Daten auf eine 'Homoallyl-

TABELLE VIII

Umsetzungen halogenerter, p-substituierter Phenyl-
cyclobuten-Derivate mit BRØNSTED- oder LEWIS-Säuren

Ausgangs-Komponente	Säure	End-produkt	Bemer-kungen
<u>21a</u>	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \text{Br}^-$	dunkle amorphe Pulver	
<u>21a</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Br}^-$	<u>27a</u>	
<u>21a</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{OH}^-$		keine Reaktion
<u>21b</u>	$\text{AlBr}_3 / \text{C}_6\text{H}_6$	1-(4-Hydroxyphenyl)-2.3.4-trifluor-3.4-diphenyl-cyclobuten-(1)	
<u>21d</u>	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \text{Br}^-$	<u>22b</u>	
<u>21e</u>	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \text{Br}^-$		kein Cyclo-butendion
<u>21i</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{OH}^-$	<u>21d</u>	
<u>15d</u>	$\text{CH}_3\text{COOH}_2^+ \text{Br}^-$	<u>15i</u>	
<u>11m</u>	Spur $\text{H}_3\text{O}^+ \text{OH}^-$	<u>27c</u>	kurze Reak-tionszeit
<u>22c</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Br}^-$	<u>22c</u>	8 Stdn. er-hitzen
<u>11i</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{Cl}^-$	<u>22a</u>	
<u>21d</u>	$\text{H}_3\text{O}^+ \text{OH}^-$	<u>22b</u>	8 Stdn. er-hitzen
<u>21h</u>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ \text{OH}^-$	<u>22f</u>	
<u>21f</u>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+ \text{OH}^-$	<u>21d</u>	

Resonanz' im Vierring hin.

FREEDMAN und FRANTZ (1962) setzten Tetraphenyl-3.4-dibromcyclobuten (23d) mit kalter 96 proz. Schwefelsäure um, was unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure zur Bildung einer intensiv rot gefärbten Lösung ($\lambda_{\text{max.}} 482 \text{ nm}$) führte, deren Farbe sie einem Cyclobuten-dylium-Kation 4 zuschrieben. Auch mit Silberfluoroborat bildete 23d eine tiefrote Methylenchlorid-Lösung, aus der FREEDMAN und YOUNG (1964) einen Niederschlag von ca. 2 Mol Silberbromid isolierten. Wird dagegen 23d mit überschüssigem Zinntetrachlorid umgesetzt, entsteht das bromfreie 1.2.3.4-Tetraphenyl-3-chlorcyclobutenylium-Kation, was BRYAN (1964) durch Röntgenstrukturanalyse bestätigte.

FARNUM, WEBSTER et. al. (1964) erhielten aus 1-Hydroxy-2.4-dimethylcyclobutenon-(3) (15e) nach Bromierung das Substitutionsprodukt 15f, das mit LEWIS-Säuren leicht ein Cyclobutenylium-Kation ausbildete, aber nur ein Protonensignal für die Methylprotonen der CH_3 -Gruppen am Cyclobutenring ergab. Die nur geringe Verschiebung des Protonensignals α -halogenerter Cyclobutenone (um 0,26-0,56 p.p.m. nach kleineren Feldstärken) im Vergleich zu Beobachtungen von KATZ, HALL und NEIKAM (1962) bei der Bildung des Cyclobutenylium-Kations aus 1.2.3.4-Tetramethyl-3.4-dichlorcyclobuten-(1) ($\Delta\text{ppm } 1.27$ nach kleinerem Feld), führten die Autoren auf die Substitution einer Chlor- und Methylgruppe am Cyclobutenring durch die Carbonyl-Funktion und den Ersatz einer Methylgruppe am zentralen Kohlenstoffatom des Allylsystems durch die OH-Gruppe in ihrer Verbindungsreihe zurück. FARNUM, WEBSTER et. al. (1964) nahmen als Ursache für ein einziges Protonensignal ihres Hydroxycyclobutenons 15f eine schnelle Allylumlagerung an, da der Bromsubstituent in 96 proz. Schwefelsäure nicht abspaltbar war. Anders beim 1-Hydroxy-2.4-diphenyl-4-bromcyclobutenon-(3) (15g): hier bildete sich nach Hydrolyse nicht die Bromverbindung zurück, sondern es entstand 1.4-Dihydroxy-2.4-diphenylcyclobutenon (15h), was auf ein intermediär gebil-

detes Cyclobutenylium-Kation hinweist (FARNUM, WEBSTER 1963).

Um das in 1.3-Stellung substituierte Phenylloge des Diketocyclobutendiols zu erhalten, setzten wir das nach FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) synthetisierte 1-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15d) zur Aetherspaltung mit HBr/Eisessiglösung um. Dabei erhält man sofort bei Zugabe der konjugierten Säure eine tiefrote Lösung, deren Absorptionsmaximum bei $\lambda_{\max}$ 554 nm liegt. Beim Erhitzen der Lösung tritt eine Farbvertiefung ein; nach mehreren Stunden wird die Reaktionsmischung dunkelbraun. Die Hydrolyse mit Wasser ergibt 1.4-Dihydroxy-2.4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15i). Diese Reaktionsweise ist nur durch die Annahme einer Bromierung von 15d, darauffolgender Cyclobutenylium-Kation-Bildung, Aetherspaltung und Hydrolyse zu deuten.

In 96 proz. Schwefelsäure und mit BF_3 /Anisollösung bildet 15d aber ein Kation, das bei $\lambda_{\max}$ 543 nm absorbiert und nach der Hydrolyse weder die Hydroxyverbindung 15i noch 15k ergibt, sondern nur die Ausgangsverbindung 15d. Hier scheinen vergleichbare Chromophore unterschiedlicher Bauweise vorzuliegen.

Diese Beobachtungen werden durch Elektronenspektren phenylsubstituierter Cyclobutendion-Derivate unterstützt, die bei Aufnahme in BF_3 /Anisollösung Absorptionsmaxima im gleichen Bereich ergeben. Auch fluorierte Cyclobutene zeigen bei der Umsetzung zu Cyclobutendion-Derivaten intermediär mit HBr/Eisessiglösung oder LEWIS-Säuren starke Farbigkeit (vergl. Kap. 3.2.5). Dies hat uns veranlaßt, die Elektronenspektren dieser farbigen Lösungen aufzunehmen (vergl. Kap. 4.3.): Unsere Synthese des 1.2.3.4-Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobutens 23a ermöglicht bei Kation-Bildung mit LEWIS-Säuren Vergleiche mit den Befunden von FREEDMAN und FRANTZ (1962). Hierdurch und aus vergleichenden Betrachtungen der Absorptionsmaxima unserer p-substituierten Verbindungen mit Befunden von FARNUM,

WEBSTER und WOLF (1968) sind Hinweise auf die Art der sich bildenden Kationen zu erhalten (vergl. Tabelle XV).

3.3. Die Reaktionsweise substituierter Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate

Für die Bildungsweise phenyloger Verbindungen der Quadratsäure ist es wichtig, die Reaktionsweise der Carbonylgruppe am Cyclobutenring kennenzulernen, um über sie zu Verbindungen mit drei und vier 4-Hydroxyphenyl-Gruppen am Cyclobutenring zu gelangen. Die große Bedeutung der Cyclobutendion-Systeme beruht auf ihrer engen Beziehung zum Cyclobutadien, da sie wie dieses aus gleichartig hybridisierten Kohlenstoffatomen aufgebaut und als stabile o-Chinone des instabilen, freien Cyclobutadiens mit vergleichbarer Ringspannung aufzufassen sind.

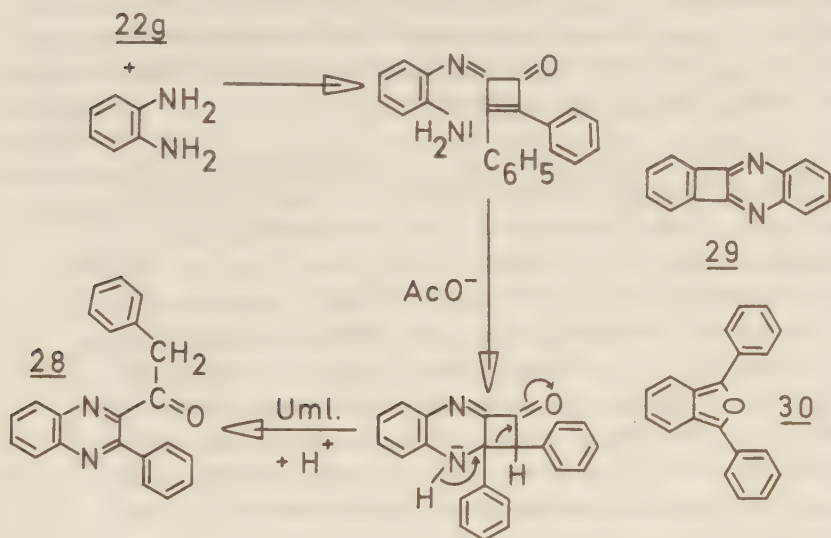
Aus diesem Grunde versuchten BLOMQUIST und LA LANCETTE (1964) 1.2-Diphenylcyclobutendion (22g) als Ausgangsverbindung zur Synthese von 1.2-Diphenylcyclobutadien einzusetzen, gelangten nach Reduktion der Carbonylgruppen und Bromierung der 3.4-Dihydroxyverbindung jedoch nur zu polymeren Verbindungen mit polystyrolähnlichem IR-Spektrum, die nicht charakterisiert werden konnten.

Die Oxidation von Phenylcyclobutendion (3a) mit 30 proz. Wasserstoffperoxid führte zu Phenylmaleinsäureanhydrid. Es war zu erwarten, daß die Reaktion mit o-Phenylendiamin im Falle dieses α -Diketons ein Chinoxalin-Derivat ergeben würde, die Kondensation führte jedoch zu einem Monoketon, das nach Oxidation mit Chromsäure Chinoxalin-2-carbonsäure darstellte (SMUTNY, ROBERTS et. al. 1960).

Auch 1.2-Diphenylcyclobutendion (22g) ergab kein Chinoxalin-Derivat (BLOMQUIST, LA LANCETTE 1962). Die Reaktionsfolge erwies sich als sehr komplex und es war nur ein Umlagerungsprodukt, 3-Phenylacetyl-2-phenylchinoxalin

(28), zu erhalten.

Im Gegensatz hierzu reagierte Benzocyclobutendion (18), wie CAVA, NAPIER und POHL (1963) zeigen konnten, normal mit o-Phenylendiamin zu 5.10-Diazabenzobiphenylen (29), vermutlich weil die Cyclobutendoppelbindung in die Mesomerie des Benzolrings einbezogen ist (BLOMQUIST, LA LANCETTE 1962) und nicht für eine Michael-Addition einer Aminogruppe zur Verfügung steht.



18 war auch das erste Cyclobutendion-Derivat, das mit Phenylmagnesiumbromid umgesetzt wurde. CAVA, NAPIER und POHL (1963) gelangten jedoch nicht zum erwarteten Diphenylbenzocyclobutendiol (16d), sondern isolierten in 60 proz. Ausbeute Diphenylisobenzofuran (30).

3.3.1. Substituierte Cyclobutendione

Um zu tetraphenylsubstituierten Cyclobuten-Derivaten zu gelangen, die in p-Stellung am Phenylring

eine Hydroxylgruppe tragen und als Vorstufen zu weiteren phenylogenen Verbindungen der Quadratsäure (3c) aufzufassen sind, setzten wir im Rahmen dieser Arbeit 1.2-Dibutoxycyclobutendion (22d) und das durch Trimethylsilylgruppen geschützte 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion (22b) mit p-substituierten Aryllithium-Verbindungen um.

22d ist nach MAAHS (1965) über Perchlorcyclobutenon (20) mit n-Butanol zu erhalten und stabil, während 1.2-Dimethoxycyclobutendion (22e) (COHEN, COHEN 1966) leicht zu 3c hydrolysiert. Aus diesem Grunde sind die Dialkoxyverbindungen aus Quadratsäure (3c) und Dihdropyran oder Monochlordimethyläther nicht zu synthetisieren.

1.2-Bis-(4-Trimethylsiloxylphenyl)-cyclobutendion-(3.4) und 22d reagieren mit 4-Methoxymethyl-oxyphenyllithium zu Verbindungen, deren IR-Spektren nach der Hydrolyse der Schutzgruppen mit verd. Salzsäure identisch sind und keine Absorptionsbanden der Carbonylgruppen mehr enthalten. Da auch die C-H-Valenzschwingungen der n-Butylgruppen fehlen, kann es sich nur um tetraarylsubstituierte Verbindungen handeln. Eine Charakterisierung der Reaktionsprodukte ist bisher wegen schwieriger Reinigung der gebildeten Oele oder der durch Umfällen erhaltenen amorphen Pulver nicht gelungen. Die Ergebnisse dieser Synthesen werden in Kap. 5.2. diskutiert.

3.3.2. Substituierte Cyclobutenone

Aryllithiumverbindungen reagieren mit Perchlorcyclobutenon (20) auch bei -60°C sehr stürmisch. Als Reaktionsprodukte werden hell- bis dunkelbraune amorphe Pulver isoliert, deren IR-Spektren die Carbonyl-Absorptionsbande des Cyclobutenons nicht mehr enthalten, jedoch OH-Valenzschwingungen und Wagging-Schwingungen substituierter Aromaten erkennen lassen. Eine Charakterisierung der Verbindungen ist auch hier bisher nicht gelungen.

Um zu in 1.3-Stellung am Hydroxycyclobutenon-Ring substituierten Verbindungen zu gelangen, bietet sich die Ketendimerisierung nach FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) an, die zu 1-Hydroxy-2.4-diphenylcyclobutenon-(3) (15c) und 1-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15d) führt. Die Aetherspaltung mit HBr/Eisessiglösung und anschließende Hydrolyse von 15d ergibt 1.4-Dihydroxy-2.4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15i). Diese Reaktionsweise ist nur über eine Bromierung von 15d, Cyclobutenylium-Kation-Bildung und Hydrolyse des Kations zur 4-Hydroxyverbindung zu erklären. Diese Annahme hat eine Analogie in den Beobachtungen von FARNUM, WEBSTER (1963), die 15c durch Bromierung zu 1-Hydroxy-2.4-diphenyl-4-brom-cyclobutenon (15g) umsetzten und in 96 proz. Schwefelsäure ein Kation erhielten, aus dem nach Hydrolyse die 1.4-Dihydroxyverbindung 15h entstand.

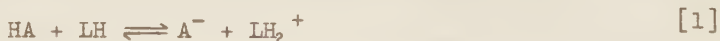
4. M e ß e r g e b n i s s e

Die Bildung von 3-Hydroxycyclobutenon (6c) und Diketo-cyclobutendiol (3c), sowie die Synthese einiger hiervon abzuleitender Substitutionsprodukte durch WOODWARD und SMALL (1950), FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) und BROSER, SEEKAMP (1966) legten es nahe, einen Aciditätsvergleich der sauren Enole bzw. Endiole durchzuführen. Dieser ermöglicht Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung im Vierring, die hinsichtlich des angenommenen aromatischen Zustands des Dianions (8b) des Diketo-cyclobutendiols von Bedeutung sind.

Daher führten wir potentiometrische pK-Wert-Bestimmungen und spektrophotometrische Messungen durch, mit deren Hilfe wir eine Deutung elektronischer Wechselwirkungen im Hydroxycyclobutenon- und Hydroxycyclobutendionring zu geben versuchten.

4.1. Bestimmung von Dissoziationskonstanten

Wird eine Säure HA im amphiprotischen Lösungsmittel LH hoher Dielektrizitätskonstante gelöst, ergibt sich in ideal verdünnter Lösung das Gleichgewicht



dessen thermodynamische Gleichgewichtskonstante K' über die Gleichgewichts-Aktivitäten [a] der Komponenten erhalten wird:

$$K' = \frac{[a_{\text{A}^-}] [a_{\text{LH}_2^+}]}{[a_{\text{HA}}] [a_{\text{LH}}]} \quad [2]$$

Wird das Dissoziationsgleichgewicht in stark verdünnter wässriger Lösung bestimmt, darf die Aktivität des im Ueberschuß vorhandenen Lösungsmittels $[a_{\text{LH}}]$ bei konstanter Temperatur und unter konstantem Druck als konstant angesehen und in die Konstante K' einbezogen werden und ergibt die Aciditätskonstante K_a .

Vergleicht man Aciditätskonstanten verschiedener Verbindungen innerhalb eines Lösungsmittelsystems, sind die pK_a -Werte

praktisch ein Maß der Stabilität des gebildeten Anions. Je kleiner die Protonenablöseenergie wird, umso größer ist K_a und $[A^-]$.

Wird bei der Titration wässriger Systeme die Konzentration der schwach dissoziierten Säure HA und ihrer konjugierten Base A^- gleichgroß (bei der Titration der Hälfte der Säure HA wird $c_{A^-}/c_{HA} \sim 1$), stimmt für diesen Fall der pH-Wert mit dem pK_a -Wert der Säure überein:

$$a_{H_2O^+} = K_a \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} = K_a \frac{[HA]}{[A^-]} \cdot \frac{f_{HA}}{f_{A^-}} \quad [3]$$

Für die Titration in Lösungsmittelgemischen lassen sich ähnliche Ueberlegungen anstellen. Da aber das Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten $f_{A^-}/f_{HA} \neq 1$ wird und die Basizitätskonstante des Lösungsmittels sich ändert, haben pH-Messungen in derartigen Systemen eine andere Bedeutung. Die Bestimmung des pH-Wertes an der Stelle halber Neutralisation ergibt hier einen pK_a' -Wert, der in stärkerem Maße vom Lösungsmittel abhängt (In der angelsächsischen Literatur wird vom "half neutralization potential (HNP)" gesprochen).

Im Rahmen dieser Arbeit wird der aus der Titrationskurve ermittelte pH-Wert nach Titration der Hälfte der Säure HA oder der 1. bzw. 2. Dissoziationsstufe der Säure H_2A , gemäß Gleichung [3] in wässriger Lösung als HNP, in 50 proz. Acetonlösung als HNP' bezeichnet. Ist K_a aus der Aktivität $a_{H_2O^+}$ und der Gesamtkonzentration an Säure c_a und Base c_b errechnet, soll der negative dekadische Logarithmus dieses Wertes als pK_a bzw. in 50 proz. Acetonlösung als scheinbarer pK -Wert (pK_a' -Wert) bezeichnet werden.

SIMON (1964) stellte fest, daß auch pK_a' -Werte bei konstanter Temperatur und konstantem Druck Funktionen der Molekülstruktur der untersuchten Verbindung, zusätzlich aber auch des Lösungsmittels, der Konzentration und der Meßmethode sind. Bei Standardisierung der Versuchsbedingungen hängt der pK_a' -Wert dann nur von der untersuchten Verbindung ab, und Vergleiche innerhalb dieses Systems werden sinnvoll.

4.1.1. Dissoziationskonstanten in wässriger Aceton-Lösung

Wegen der geringen Löslichkeit organischer Verbindungen in Wasser und wegen seines nivellierenden Lösungsmittelleffektes ist häufig versucht worden, potentiometrische Titrationsen in nichtwässrigem Medium durchzuführen. Dies erfordert leicht zu handhabende Reagenzlösungen, einsatzfähige, teilweise modifizierte Glas/Kalomel-Elektrodenmeßketten, sowie Lösungsmittel, die Ausfällungen verhindern und reproduzierbare Potentiale ergeben.

Im Falle substituierter Hydroxycyclobutenon-Derivate nimmt die verhältnismäßig geringe Löslichkeit in Wasser bei Phenylsubstitution weiter ab, so daß eine potentiometrische Titration außer in Wasser auch in 50 proz. wässrigen Aceton durchgeführt werden mußte. Dies ergibt noch eine protolytische Reaktion, die derjenigen in wässriger Lösung sehr ähnlich ist; der Neutralpunkt dieses Mediums liegt bei 20°C bei $\text{pH} = 7.86$ ($K_{\text{LH}} = 1.915 \cdot 10^{-16}$), die Dielektrizitätskonstante beträgt $\epsilon = 50$, und es lassen sich handelsübliche Glaselektroden, Titrationsreagenzien und Puffersubstanzen (zur Eichung der Meßanordnung) einsetzen.

Innerhalb dieses Lösungsmittelsystems sind die erhaltenen pK_a -Werte und somit die gemessene Acidität lösungsmittelspezifisch, aber miteinander vergleichbar. Wässrige Acetonlösungen wurden ausgewählt,

- a) wegen ihrer Neutralität, die die Titration auch schwacher Säuren ermöglicht,
- b) weil Aceton kein nivellierendes Lösungsmittel für Säuren ist und
- c) wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten.

Diese Gründe veranlaßten schon FRITZ und YAMAMURA (1957) zur Titration von sauren organischen Verbindungen in nichtwässrigem Aceton mit Triäthyl-n-butylammoniumhydroxid als Base.

Der Dissoziationsgrad und damit die Säurestärke einer Verbindung hängt stark vom Lösungsmittel ab, und hier

- a) von dem protolytischen Charakter des Mediums,
- b) der Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle und
- c) der Dielektrizitätskonstanten des Lösungsmittels.

In 50 proz. wässriger Acetonlösung (4 Mol Wasser : 1 Mol Aceton) dürften Prototropie und Polarisierbarkeit noch sehr ähnlich derjenigen in wässrigen Lösungen sein, so daß anzunehmen ist, daß hauptsächlich der veränderte DK-Wert die Acidität beeinflußt. Ueber die BORNSche Gleichung (KORTUEM 1962) läßt sich zeigen, daß beim Uebergang von einem Lösungsmittel hoher DK zu einem Medium niedriger DK eine Schwächung der Dissoziation (eine Erhöhung des pK'_a -Wertes) zu erwarten ist, was auch für 50 proz. Acetonlösung beobachtet werden kann.

ÅKERLOEF (1932) sowie ÅKERLOEF, SHORT (1936) haben die Abhängigkeit der DK in Aceton-Wasser- und Dioxan-Wasser-Gemischen untersucht und erhielten mit zunehmenden Gewichtsprozenten an Aceton bzw. Dioxan eine lineare Abnahme der DK (Abb.3). Trägt man die pK'_a -Werte von Essigsäure in Dioxan-Wasser-Gemischen (CRAM, HAMMOND 1964) über der DK dieser Gemische auf, beobachtet man bei Abnahme der DK eine fortlaufende Zunahme der pK'_a -Werte. Das gleiche gilt, wie wir fanden, für die pK'_a -Werte des Phenols in Aceton-Wasser-Gemischen (Abb. 4).

In wässriger Acetonlösung kann zu diesem Effekt noch die durch Protonen katalysierte Hydratisierung des Acetons treten und eine Änderung der DK während der Titration verursachen. COHN und UREY (1938) stellten fest, daß die Hydratform durch Anlagerung von Wasser oder OH^- -Ionen an protonisiertes Aceton gebildet wird, dieses wegen der geringen H_2O^+ -Ionenkonzentration schwacher Säuren hier jedoch nicht entsteht.

4.1.2. Die Auswertung der Titrationskurven

Einbasische Hydroxycyclobutenone oder Hydroxycyclobutendione verhalten sich in wässriger Lösung und 50 proz. wässriger Aceton-Lösung nur teilweise wie schwache Elektro-

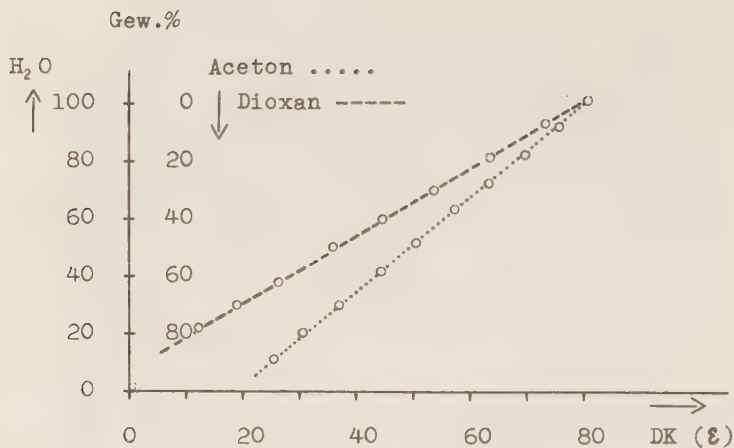


Abb. 3 Abhängigkeit der DK von der Lösungsmittelzusammensetzung

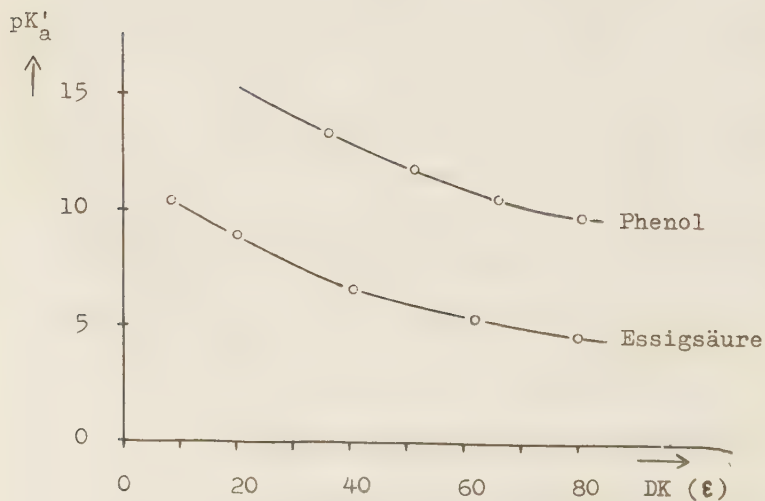


Abb. 4 Abhängigkeit der pK'_a-Werte von der DK des Lösungsmittelgemisches

lyte, die nicht vollständig dissoziiert vorliegen (vergl. Abb. 5 + 6). Deshalb sind nicht in allen Fällen HNP und pK_a -Wert identisch und die Berechnung des pK_a -Wertes wird erforderlich.

Für die Titration einbasischer Säuren gelten vier Bestimmungsgleichungen, das Massenwirkungsgesetz [4]¹⁾, das Löslichkeitsprodukt des Wassers bzw. Wasser-Aceton-Gemisches [5], die Elektroneutralitätsbedingung [6] und die Bestimmungsgleichung der Konzentrationen der Reaktionspartner [7], die beim Lösen der Säure vorliegen.

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad [4] \quad K_w = [H^+][OH^-] \quad [5]$$

$$[H^+] + [Na^+] = [A^-] + [OH^-] \quad [6]$$

$$c_a = [HA] + [A^-] \quad [7]$$

c_a bedeutet hierbei die analytische Konzentration an Säure, die zur Titration eingesetzt wird.

Aus [6] erhält man über [5] durch Einsetzen von $K_w/[H^+]$ anstelle von $[OH^-]$ eine Bestimmungsgleichung für $[A^-]$, desgleichen aus [7] für $[HA]$, die eingesetzt in [4] die Berechnung der Dissoziationskonstanten K_a aus dem pH-Wert, der Gesamtkonzentration c_a und $[Na^+]$ der Titrationslösung erlaubt.

$$K_a = \frac{[H^+] \left([H^+] + [Na^+] - \frac{K_w}{[H^+]} \right)}{c_a - [H^+] - [Na^+] + \frac{K_w}{[H^+]}} \quad [8]$$

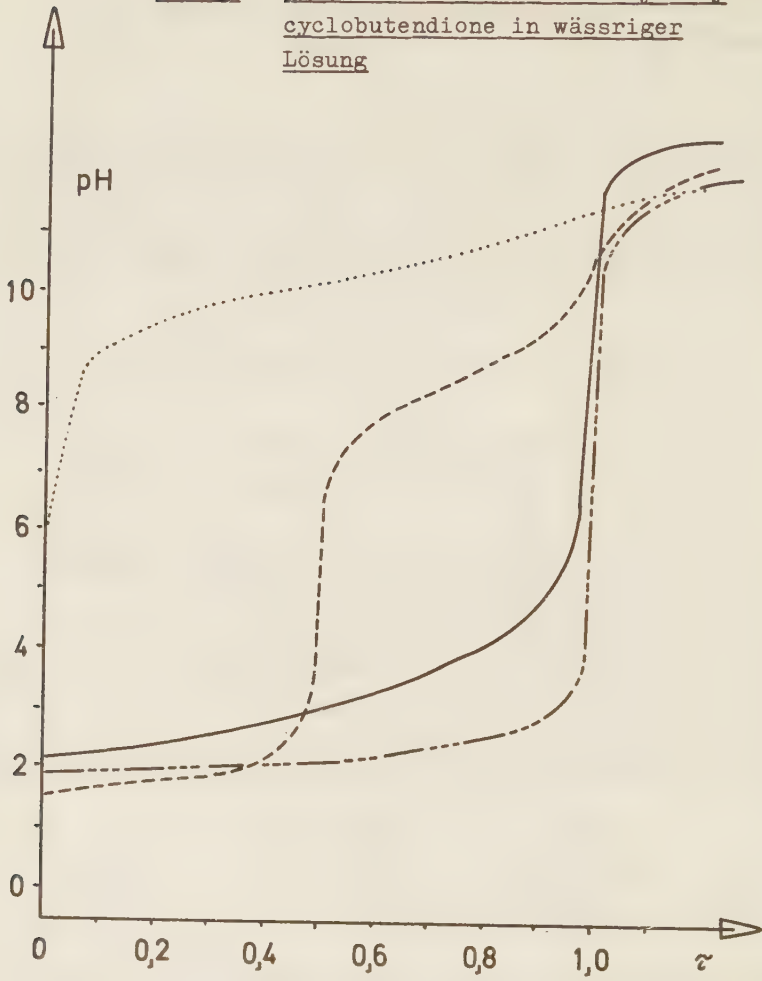
Berücksichtigt man, daß der Titrationsgrad τ das Verhältnis der zugesetzten Äquivalente Base zu Säure angibt

$$\tau = \frac{c_b}{c_a} = \frac{[Na^+]}{c_a}, \quad [9]$$

läßt sich $[Na^+]$ auch als $\tau \cdot c_a$ angeben.

1) $[H^+]$ steht in den Ableitungen als Synonym für $[H_3O^+]$.

Abb. 5: Titrationskurven acider Hydroxy-
cyclobutendione in wässriger
Lösung



$$\text{Titrationgrad } \tau = \frac{c_b}{c_a} = \frac{\text{Äquivalente Base}}{\text{Äquivalente Säure}}$$

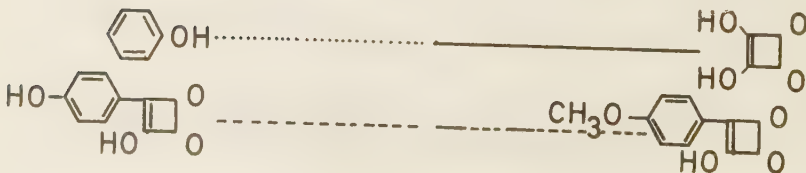
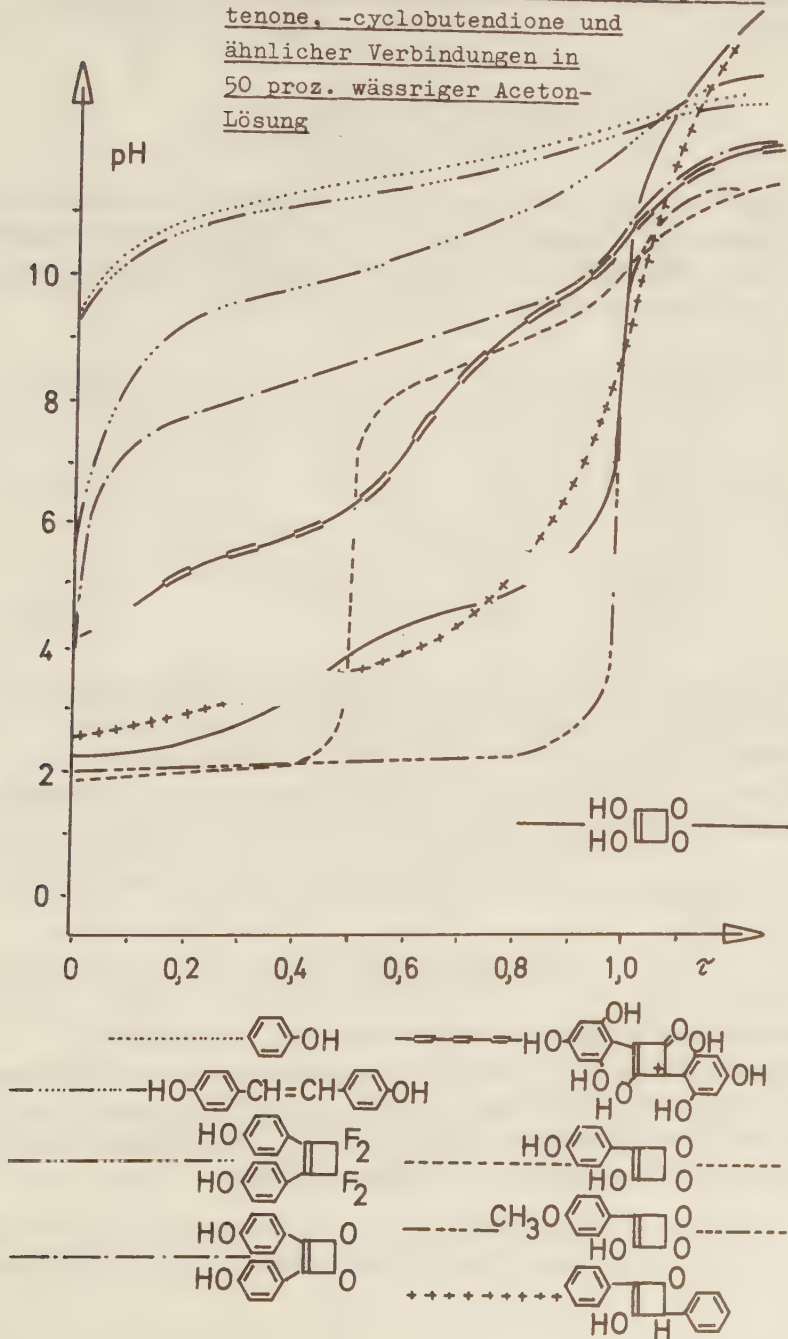


Abb.6: Titrationenkurven acider Hydroxycyclobutenone, -cyclobutendione und ähnlicher Verbindungen in 50 proz. wässriger Aceton-Lösung



Somit folgt aus [8] für die Aciditätskonstante einbasischer Säuren:

$$K_a = \frac{[H^+]^2 + \tau \cdot c_a \cdot [H^+] - K_w}{c_a - [H^+] - \tau \cdot c_a + K_w / [H^+]} \quad [10]$$

In ähnlicher Weise verfährt man zur Bestimmung protolytischer Gleichgewichtskonstanten zweibasischer Säuren, deren Dissoziationsgleichgewichte auf Grund des Massenwirkungsgesetzes die Beziehungen [11a-c] wiedergeben:

$$\frac{[HA^-][H^+]}{[H_2A]} = K_{a_1} \quad [11a]$$

$$\frac{[A^{--}][H^+]}{[HA^-]} = K_{a_2} \quad [11b]$$

$$\frac{[A^{--}][H^+]^2}{[H_2A]} = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \quad [11c]$$

Ebenso gelten: das Löslichkeitsprodukt des Lösungsmittels [5], die Elektroneutralitätsbedingung [12] und die Bestimmungsgleichung für die Konzentrationen der Reaktionspartner [13], die sich aus der Konzentration der eingesetzten zweibasischen Säure ergibt.

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HA^-] + 2[A^{--}] \quad [12]$$

$$c_a = [H_2A] + [HA^-] + [A^{--}] \quad [13]$$

Aus den Dissoziationsgleichgewichten [11a-c] sind die Konzentrationen $[HA^-]$ und $[A^{--}]$ erhältlich, die in Gleichung [13] eingesetzt Ausdrücke für $[HA^-]$ und $[A^{--}]$ ergeben, die von den Dissoziationskonstanten K_{a_1} und K_{a_2} , der Säurenkonzentration c_a und dem pH-Wert der Lösung abhängen.

$$c_a = \frac{[HA^-][H^+]}{K_{a_1}} + [HA^-] + \frac{[HA^-] \cdot K_{a_2}}{[H^+]} \quad [14]$$

$$= [HA^-] \frac{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_{a_1} \cdot [H^+]}$$

$$[HA^-] = \frac{K_{a_1}[H^+] c_a}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad [15]$$

$$c_a = \frac{[A^{--}][H^+]^2}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}} + \frac{[A^{--}][H^+]}{K_{a_2}} + [A^{--}] \quad [16]$$

$$= [A^{--}] \frac{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

$$[A^{--}] = \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c_a}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a_1} + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad [17]$$

Wird in Gleichung [12] die Konzentration der OH-Ionen über [5] durch $K_w/[H^+]$ und die Konzentrationen für das Mono- und Dianion nach [15] bzw. [17] eingesetzt, resultiert:

$$[H^+] + [Na^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_{a_1}[H^+] \cdot c_a}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} +$$

$$\frac{2 K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot c_a}{[H^+]^2 + K_{a_1}[H^+] + K_{a_1} \cdot K_{a_2}} \quad [18]$$

Analog zu [9] läßt sich die $[Na^+]$ durch den Titrationsgrad τ ausdrücken, wobei τ Werte von 0 bis 2 annehmen soll.

Wird Gleichung [18] nach den Dissoziationskonstanten aufgelöst, ergibt sich ein Ausdruck, der in vereinfachter Schreibweise

$$A \cdot K_{a_1} + B \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2} + C = 0 \quad [19]$$

lautet. Hierbei setzen sich die Faktoren A und B und der Summand C wie folgt zusammen:

$$A = [H^+]([H^+]^2 + [H^+] \cdot c_a(\tau-1) - K_w) \quad [20]$$

$$B = [H^+]^2 + [H^+] \cdot c_a(\tau-2) - K_w \quad [21]$$

$$C = [H^+]^2 ([H^+]^2 + [H^+] \cdot c_a \tau - K_w) \quad [22]$$

Ueber [19] erhält man nach Einsetzen zweier Meßwerte aus der Titrationskurve und Eliminierung des Gliedes $B \cdot K_{a_1} \cdot K_{a_2}$ als Bestimmungsgleichung für K_{a_1} :

$$K_{a_1} = \frac{C_2 B_1 - C_1 B_2}{A_1 B_2 - A_2 B_1} \quad [23]$$

Desgleichen ergibt [19] nach Division durch K_{a_1} und Eliminierung des Gliedes C

$$K_{a_2} = \frac{A_2 C_1 - A_1 C_2}{B_1 C_2 - B_2 C_1} \quad [24]$$

Die so berechneten pK_a - und pK'_a -Werte, die Tabelle IX und X wiedergeben, weichen in einigen Fällen von den ermittelten HNP- bzw. HNP'-Werten ab und zwar besonders stark dann, wenn der $pH_{\tau=0}$ -Wert (der pH-Wert der Lösung vor der Titration bei $\tau = 0$) eine Wasserstoffionenaktivität widerspiegelt, die größer als die Hälfte der eingesetzten analytischen Konzentration c_a an Säure ist.

TABELLE IX pK_a-Werte acider Hydroxycyclobutendione

Ver- bindung	pH _{$\tau=0$}	c ₀ · 10 ² x) Mol/Lit.	(HNP) ₁	(HNP) ₂	c _a · 10 ² Mol/Lit.	pK _{a₁}	pK _{a₂}
Quadratsäure (3c)							
	2.08	0.83	2.30	3.35	0.80	1.28	3.25
	1.96	1.10	2.25	3.40	1.21	1.35	3.51
	1.45	3.55	1.50	2.93	9.88	0.87	2.92
	1.45	3.55	1.60	3.05	10.90	1.14	2.64
1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion (22a)							
	1.65	2.24	1.70	8.40	1.95	2.78	8.40
1-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion (22c)							
	1.90	1.26	2.05	----	1.55	2.00	----
Phenol	6.0	1.0 · 10 ⁻⁴	9.90	----	1.24	9.90	----

x) c₀ ist die aus dem pH _{$\tau=0$} errechnete Wasserstoffionen-
konzentration zu Beginn der Titration bei $\tau=0$.

TABELLE X pK_a -Werte acider Hydroxycyclobutendione
und ähnlicher Verbindungen (50 proz. Aceton)

Ver- bindung	$pH_{\tau=0}$	$c_0 \cdot 10^2$ Mol/lit. ^{x)}	$(HNP)_1$	$(HNP)_2$	$c_a \cdot 10^2$ Mol/lit.	pK_{a_1}	pK_{a_2}
Quadratsäure (3c)							
	2.04	0.91	2.35	4.62	1.08	1.35	4.66
	2.10	0.80	2.30	4.52	0.88	1.14	4.52
	1.55	2.81	1.56	3.65	4.45	1.41	4.37
1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion (22a)							
	1.80	1.60	2.00	8.95	1.51	2.86	8.95
1-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion (22c)							
	2.05	2.30	2.25	----	0.31	2.77	---
1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion (22b)							
	4.06	0.009	7.82	9.30	0.48	7.87	9.25
1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.4.4-tetrafluorcyclobuten(21d)							
	5.45	0.0004	9.43	10.77	1.26	9.44	10.71
1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-äthen (trans)							
	4.90	0.0012	10.83	11.71	1.23	10.98	11.69
Phenol							
	5.70	0.0002	11.57	---	1.24	11.58	---
1-Hydroxy-2.4-diphenyl-cyclobutenon-(3) (15c)							
	2.38	0.41	3.12	---	1.27	3.02	---
1-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15d)							
	2.54	0.28	3.40	---	1.49	3.35	---
1.3-Bis-phloroglucyl-dioxotetragulo-trimethin (10b)							
	4.10	0.008	4.51	5.60	0.165	4.65	5.20
			$(HNP)_3 = 8.70$				

x) c_0 ist die aus dem $pH_{\tau=0}$ errechnete Wasserstoffionen-
konzentration zu Beginn der Titration bei $\tau=0$.

4.2. Rotations-Schwingungsspektren substituierter Cyclobuten-Derivate

Für die Untersuchung von Cyclobuten-Derivaten ist die IR-Spektroskopie ein wichtiges Hilfsmittel der Identifizierung und Charakterisierung neuer Molekülstrukturen, läßt aber auch infolge des Einflusses induktiver, mesomerer und sterischer Effekte auf die Lage der Schwingungsfrequenz benachbarter Atomgruppen Rückschlüsse auf den Einfluß von Substituenten zu. Im Rahmen dieser Arbeit eignen sich für diese Beobachtungen besonders die starke nach großen Wellenzahlen verschobene Carbonyl-Absorptionsbande und die Banden der C=C-Doppelbindung des Cyclobutenrings.

Im folgenden werden in den Tabellen XI, XII und XIII einige charakteristische Absorptionsbanden der IR-Spektren substituierter Cyclobuten- und Cyclobutenon- sowie Cyclobutendion-Derivate wiedergegeben, wie wir sie mit einem LEITZ-Infrarot-Spektralphotometer erhalten haben. Die Verbindungen lagen als KBr-Preßling vor. Zu Vergleichszwecken enthält Tabelle XII auch die Lage der Absorptionsbanden der Cyclobutendione 3a, 22g und 18, deren Absorptionsmaxima der Literatur entnommen sind.

4.3. Elektronenspektren substituierter Cyclobutene, Cyclobutenone sowie Cyclobutendione

Elektronenspektren substituierter Cyclobuten-Derivate geben einen Einblick in die Anordnung chromophorer Systeme der synthetisierten Verbindungen und zeigen den Einfluß von Substituenten auf die Lage von bindenden, nichtbindenden und antibindenden Molekülorbitalen. Es sind Absorptionsbanden, vergleichbar dem Styrol und Stilben und

TABELLE XI

C=C- und C=O-Valenzschwingungen
substituierter Cyclobutenone

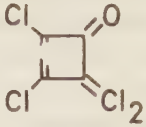
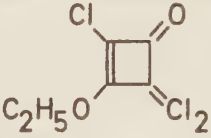
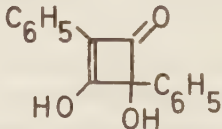
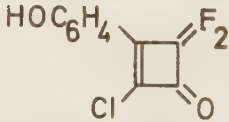
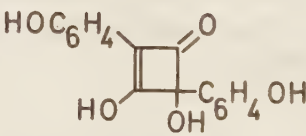
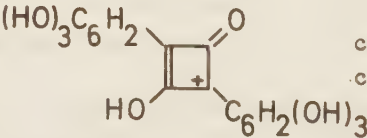
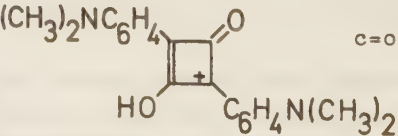
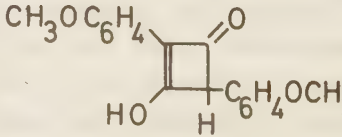
5000 2000 1800 1600 1400	Verbindung	Bandenlage [cm^{-1}]
<u>20</u>		$\nu_{\text{C=O}}$ 1810 C=C 1590
<u>27g</u>		C=O 1720 C=C 1600 1570
<u>15h</u>		C=O 1725 C=C 1620 1595
<u>27a</u>		C=O 1760 C=C 1600 1560
<u>15i</u>		C=O 1680 C=C 1600
<u>10b</u>		C=O 1580 C=C 1625
<u>10f</u>		C=O 1580
<u>15d</u>		C=O 1720 C=C 1600 C=O 1620-1580

TABELLE XII

C=C- und C=O-Valenzschwingungen
substituierter Cyclobutendione

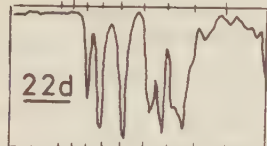
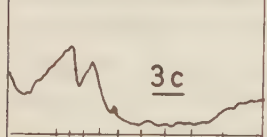
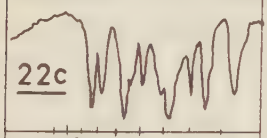
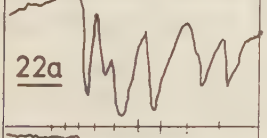
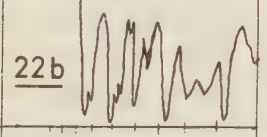
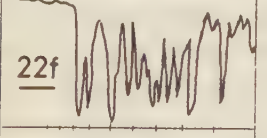
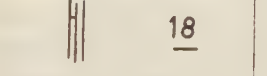
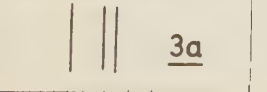
5000 2000 1800 1600 1400 1200 1100	Verbindung	Bandenlage [cm^{-1}]
	<chem>CCOC1=CC=C(C(=O)C=C1)C(=O)O</chem>	$\nu_{\text{C=O}}$ 1810 c=o 1730 c=c 1600
	<chem>O=C1C=C(C(=O)O)C(=O)O1</chem>	c=o 1810 c=o 1620-1500
	<chem>COC1=CC=C(C(=O)C=C1C(=O)O)C(=O)O</chem>	c=o 1780 c=o 1710 c=c 1600
	<chem>O=C1C=C(C(=O)O)C(=O)C1C(=O)O</chem>	c=o 1760 c=o 1660 1600-1560
	<chem>OC1=CC=C(C(=O)C=C1C(=O)O)C(=O)O</chem>	c=o 1760 c=o 1730 c=c 1600, 1580, 1560,
	<chem>COC1=CC=C(C(=O)C=C1C(=O)O)C(=O)O</chem>	c=o 1780 c=o 1730 c=c 1600, 1580,
	<chem>O=C1C=C(C(=O)O)C(=O)c2ccccc12</chem>	c=o 1810 c=o 1790-1760
	<chem>O=C1C=C(C(=O)O)C(=O)c2ccccc12</chem>	c=o 1785 c=o 1790-1760
	<chem>O=C1C=C(C(=O)O)C(=O)c2ccccc12</chem>	c=o 1790, 1615, c=c 1560

TABELLE XIII

Valenz- und Deformationsschwingungen
substituierter Cyclobutene

Gruppen- schwin- gungen	Schwin- gungs- art	Wellenzahlen $[\text{cm}^{-1}]$ der Absorptionsbanden für Verbb.					
		<u>21a</u>	<u>21b</u>	<u>21e</u>	<u>21h</u>	<u>11m</u>	<u>27c</u>
	$\nu_{\text{C}=\text{C}}$	1640	1710	--	1675	1680	1680
-C-Halogen	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$ $\nu_{\text{C}-\text{F}_2}$	736					
		1325	1320	1335	1325	1300	--
		1300	1120	1325	1285	1280	--
		1120	--	1290	1112	1120	--
-CH ₃	$\nu_{\text{CH}_{\text{as}}}$	2950	2940	2920	2900	2950	2940
	$\nu_{\text{CH}_{\text{sym}}}$	2880	2880	2850	2860	2900	2880
-OCH ₃	ν_{CH}	2825	2820	--	2820	2820	2820
-CH ₃ / -CH ₂ -	$\delta_{\text{CH}_{\text{as}}}$	1450	1435	1450	1465	1480	1480
					1450	1460	1460
	$\delta_{\text{CH}_{\text{sym}}}$					1445	1445
		1435	1400	1385	1410	1400	1410
					1385	1385	1385
						1365	1360
-C-O-C-	$\nu_{\text{C}-\text{O}_{\text{as}}}$	1265	1265	--	1235	1255	1255
		1240	--	--	1250	1220	1220
	$\nu_{\text{C}-\text{O}_{\text{sym}}}$	1032	1030	--	1035	1035	1035
-C ₆ H ₄ O-	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$	1183	1183	--	1178	1180	1180
	ν_{CH}	3000	3075	3075	2950	3030	3030
				3095			
	δ_{CH}	860	840	805-	826	836	838
		840	858	850	852	--	--

ihrer Substitutionsprodukte zu erwarten, da diese Chromophore, modifiziert durch ihren Einschluß in den Cyclobutenring, hier beobachtet werden. Zu Vergleichszwecken enthält Tabelle XIV die von uns ermittelten Absorptionsbanden substituerter Cyclobuten- und Cyclobutendion-Derivate.

Untersucht man Cyclobutene oder auch Cyclobutendione in 96 proz. Schwefelsäure oder in Gegenwart von LEWIS-Säuren, werden vielfach Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich beobachtet (vergl. auch Kap. 3.2.6.). Diese Farbigkeit kann infolge des kurzen Konjugationssystems nur von einer Polymethin-Struktur hervorgerufen werden, deren formal sp^2 -bastardisierten Atome eine um ein π -Elektron verminderte oder vermehrte Anzahl von π -Elektronen enthalten, was zu einer alternierenden π -Elektronendichte, maximalem Bindungsausgleich und hoher Delokalisationsenergie führt (DAEHNE, LEUPOLD 1966a). Die Meßergebnisse sind in Tabelle XV zusammengefaßt, die Abb. 7 und 8 geben die längstwelligen Absorptionsbanden einiger Hydroxycyclobutenone und -cyclobutendione in BF_3 /Anisollösung wieder.

Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobuten (23a) reagiert mit einem BF_3 -Ueberschuß zu einer dunkelroten Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei λ_{max} 532 nm (Abb. 8). Beim Verdünnen der BF_3 -Konzentration der Anisollösung durch Lösungsmittel, absol. Methylenchlorid oder einer Lösung von 23a in Anisol wird eine Abnahme der Extinktion dieser Bande beobachtet, eine zweite Absorptionsbande erscheint zunächst als Schulter und wird dann Hauptabsorptionsbande bei λ 448 nm (Absorptionskurven mit isosbestischem Punkt). 23a bildet im Gegensatz zu 23d nur in warmer 96 proz. Schwefelsäure eine orangefarbene Lösung, deren Absorptionsmaximum, ebenso wie das des in Methylenchloridlösung mit BF_3 /Aetheratlösung erzeugten Kations bei λ 434 nm liegt, während FREEDMAN und FRANTZ (1962) eine rote Lösung mit λ_{max} 482 nm beobachteten.

Wird 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion (22b) mit BF_3 /

TABELLE XIV

Absorptionsbanden der Elektronenspektren
(UV-Bereich) von substituierten
Cyclobuten- und Cyclobutendion-Derivaten

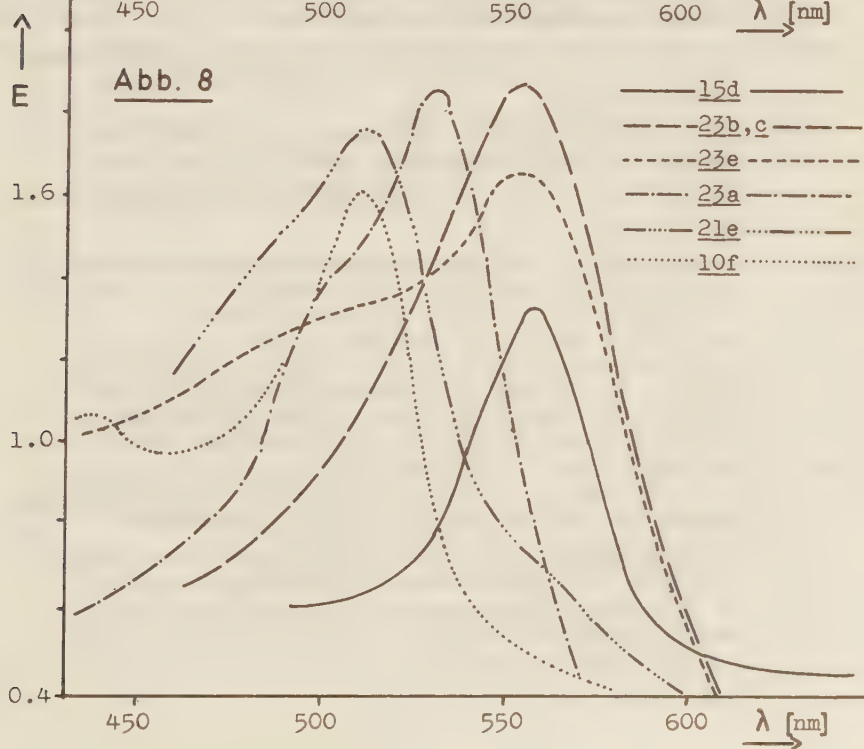
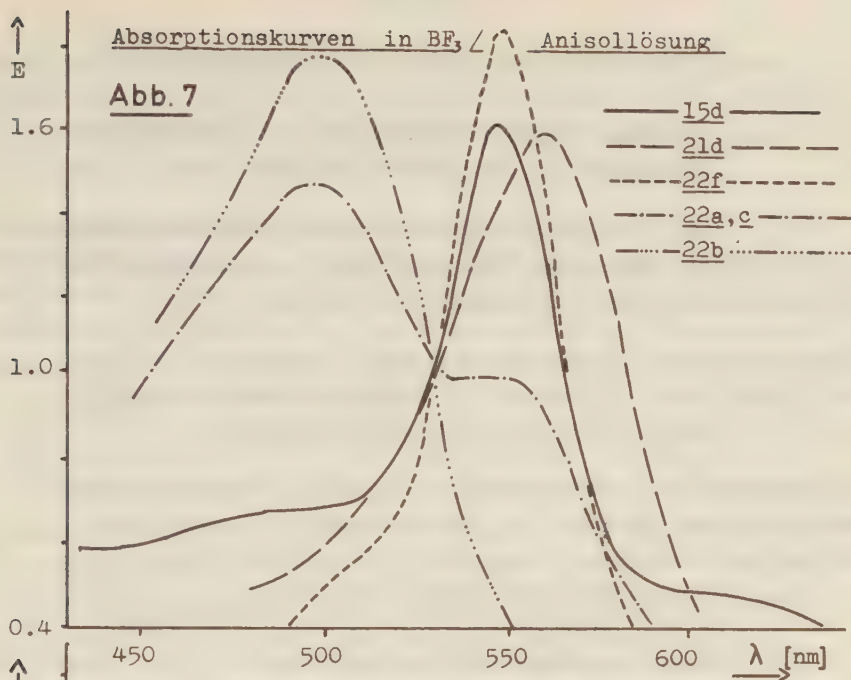
Verbin- dung	Lösungs- mittel	Konzen- tration $\cdot 10^{-5}$ Mol/l	Absorptionsbanden λ_{nm} (Extinktionskoeffizient in $\lambda_{\text{Liter/Mol} \cdot \text{cm}}$)		
<u>21a</u>	Aethanol	95.16	290.5	223	
			(1 460)	(690)	
<u>21b</u>	Aethanol	98.85	272	216	
			(1 275)	(705)	
<u>21h</u>	Aethanol	102.3	273	212	
			(1 598)	(882)	
<u>21d</u>	Aethanol	5.025	329	2.33.5	
			(24 378)	(19 303)	
<u>21e</u>	Aethanol	5.327	383	323.7	243.7
			(37 548)	(20 650)	(15 770)
<u>21g</u>	CHCl ₃	4.958	331	279.5	240
			(9 580)	(14 784)	(18 963)
<u>23a</u>	D M F	7.351	296.7		
			(14 528)		
	CHCl ₃	4.930	297		
			(14 976)		
<u>23c</u>	D M F	6.118	288		
			(23 700)		
	CHCl ₃	5.540	288.6		
			(24 277)		
<u>27a</u>	Aethanol	5.104	336.4	238.2	
			(33 750)	(7 641)	
<u>22a</u>	Aethanol	5.132	334.7	257.6	235.5
			(35 080)	(7 795)	(12 940)
<u>22c</u>	Aethanol	4.971	332.1	254.3	234
			(22 770)	(8 851)	(13 759)
<u>22b</u>	Aethanol	5.101	372.5	302.6	235.8
			(14 702)	(12 742)	(14 310)

TABELLE XV

Absorptionsmaxima substituierter Cyclobutenylium-
und Cyclobuten-dylium-Kationen

Ausgangs- verbin- dungen	Protonen- oder LEWIS-Säuren (Lösungsmittel)	Absorptionsmaxima [nm]
<u>21d</u>	BF ₃ (Anisol)	560
<u>21e</u>	BF ₃ (Anisol)	511
<u>21g</u>	BF ₃ (Anisol)	472
<u>23a</u>	BF ₃ (Anisol) 96 % H ₂ SO ₄	530 → 448, 434 (Aether) 434
<u>23b,c,e</u>	BF ₃ (Anisol)	551
<u>22a</u>	BF ₃ (Anisol)	495 _{max.} 543
<u>22b</u>	BF ₃ (Anisol)	495 _{max.}
<u>22c</u>	BF ₃ (Anisol)	500 _{max.} 548
<u>22f</u>	BF ₃ (Anisol)	545
<u>15h</u>	96 % H ₂ SO ₄	482
<u>15d</u>	Eisessig	531
	96 % H ₂ SO ₄ (Eisessig)	534
	BF ₃ (Anisol)	543
	96 % H ₂ SO ₄	543
	HBr (Eisessig)	554
<u>10h</u>	Eisessig	531 , 490 _{sh}
	96 % H ₂ SO ₄ (Eisessig)	536 , 496 _{sh}
	(Anisol)	544 , 504 _{sh}
	96 % H ₂ SO ₄	540 , 500 _{sh}
	(Chloroform)	536 , 500 _{sh} FARNUM, WEBSTER, WOLF (1968)
<u>15i</u>	HBr (Eisessig)	620
<u>10f</u>	(CH ₂ Cl ₂)	660 _{max.} 560
	BF ₃ (CH ₂ Cl ₂)	509 _{max.} 433 _{sh}
	50 % H ₂ SO ₄	464
	konz. HCl	538, 509 _{max.} 480 _{sh}

Anisollösung umgesetzt, erfolgt über das α -Diketo-System die Bildung eines Chromophors, der im Vergleich zu 23d oder 15g in 96 proz. Schwefelsäure trotz auxochromer Gruppen nur ein um 13 nm (!) bathochrom verschobenes Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max.}} \underline{495 \text{ nm}}$) zeigt (Abb. 7). Gleiches gilt für die Hydroxycyclobutendione 22a ($\lambda_{\text{max.}} \underline{495 \text{ nm}}$) und 22c ($\lambda_{\text{max.}} \underline{500 \text{ nm}}$), die aber zusätzlich noch bei $\lambda \underline{543 \text{ nm}}$ bzw. $\lambda \underline{548 \text{ nm}}$ absorbieren (Abb. 7). 1-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon-(3) (15d) absorbiert in BF_3 /Anisollösung an gleicher Stelle bei $\lambda \underline{543 \text{ nm}}$. Werden tetrafluorierte Cyclobutene in farbige Verbindungen überführt, absorbieren sie langwelliger als die entsprechenden Cyclobutendione (21d: $\lambda_{\text{max.}} \underline{560 \text{ nm}}$ / 22b: $\lambda_{\text{max.}} \underline{495 \text{ nm}}$).



5. D i s k u s s i o n d e r E r g e b n i s s e

5.1. Carbanion-Zwischenstufen bei der S_N²-Reaktion halogenierter Cyclobuten-Derivate

Der Ablauf nukleophiler Substitutionsreaktionen fluorierter Cyclobuten-Derivate ist unter verschiedenen Gesichtspunkten betrachtet worden (siehe Kapitel 3.2.)

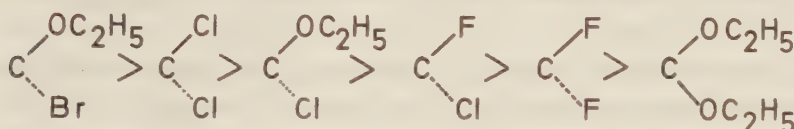
Die beste Deutung liefert die von PARK, LACHER und DICK (1966) formulierte Hypothese der Carbanion-Zwischenstufen, mit der auch unsere Beobachtungen übereinstimmen.

Ihre umfangreichen Untersuchungen fassen die obengenannten Autoren in einem Katalog von Auswahlregeln zusammen, der wegen seiner Wichtigkeit hier wörtlich zitiert werden soll:

- (1) Nucleophilic displacement reactions of olefins highly substituted with electron-withdrawing substituents may best be considered as proceeding through a carbanion intermediate.
- (2) Usually, a nucleophile will attack the carbon atom leading to the carbanion best stabilized by α -substituents.
- (3) If either position of nucleophilic attack leads to carbanions with equivalent stabilization by α -substituents, the effect of β -substituents and steric interactions, if significantly different, will prevail.
- (4) In keeping HINE's "saturation effect", the relative importance of β -effects diminishes with increasing stabilization by either α - or β -effects.
- (5) Carbanions which are adequately stabilized are discrete intermediates, with no knowledge of their origin. Thus, loss of a substituent may occur from either β -carbon atom, irrespective of whether it was vinylic or allylic in the reacting olefin ...
- (6) The less basic a β -substituent is, the better it is as a leaving group. Hence, the order of leaving groups for carbanions is $J > Br > Cl > F > OR > H$.
- (7) Fluorine will not be lost from gem-difluoro group if there is another β -halogen which can leave.
- (8) If a choice must be made between two equivalent leaving moieties, loss will occur so as to give the more stable olefin.

Auch der Reaktionsverlauf der Umsetzungen halogenierter und 4-methoxyphenylsubstituierter Cyclobutene mit Aethylat-Ionen oder metallorganischen Verbindungen bestätigt die Gültigkeit dieser Regeln.

Untersuchungen der β -Substituenten-Stabilisierung von Carbanion-Zwischenstufen durch PARK, DICK und ADAMS (1965) führten zu dem Ergebnis, daß die Bildung des Endproduktes der nukleophilen Substitution durch die relative Abspaltbarkeit der β -Substituenten gesteuert wird. Sie gelangten zu der Reihe

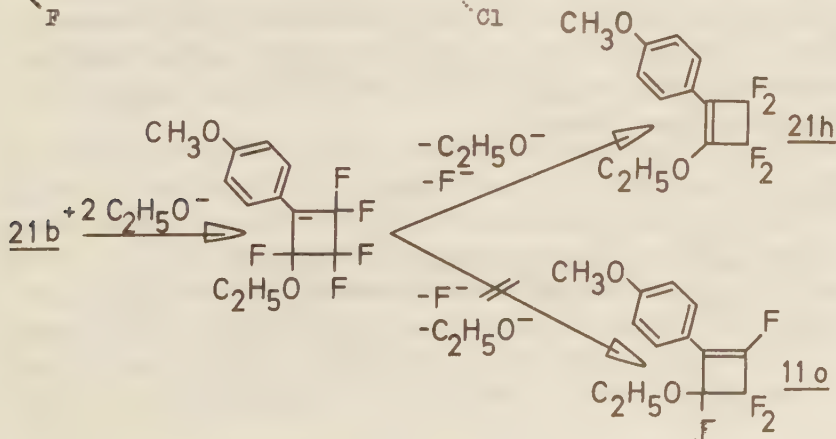


von β -Substituenten, in der die punktierten Linien die Gruppen angeben, die bevorzugt das Molekül verlassen. Eine Abspaltung von $^-\text{OC}_2\text{H}_5$ konnte in keinem Fall beobachtet werden.

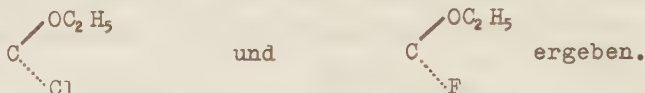
In dieser Reihe fehlt die mit Aethylat-Ionen und Cyclobuten 21b gebildete Carbanion-Zwischenstufe zu 21h bzw. 11o mit

der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \nearrow \text{C} \cdots \text{F} \end{array}$. Der Reaktionsablauf 21b $\rightarrow$ 21h

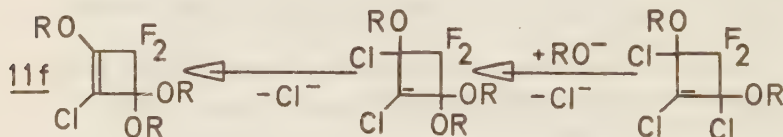
weist dieser Gruppierung eine Stellung links von der



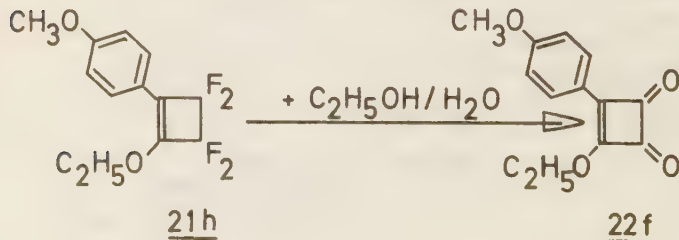
1-(4-Methoxyphenyl)-2-chlor-tetrafluorcyclobuten (21a) reagiert mit überschüssigen Aethylat-Ionen zu Keton 27c, während die Reaktion von 1-(4-Methoxyphenyl)-pentafluor-cyclobuten (21b) nur 21h ergibt (vergl. Kap. 3.2.3.). Die Carbanion-Zwischenstufe von 21b nach 21h reagiert nicht weiter zur Triäthoxyverbindung 11m. Dieses Verhalten ist schwer aus den Regeln (3), (6), (7) und (8) abzuleiten, es kann sich nur aus der unterschiedlichen Reaktion der Gruppen



Tatsächlich beobachteten PARK, DICK und ADAMS (1965) für die α -Chlor-Aethergruppierung einen direkten $\text{S}_{\text{N}}2$ -Angriff durch OC_2H_5^- und eine rasche Ausbildung der geminalen Diäthergruppe $>\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$.

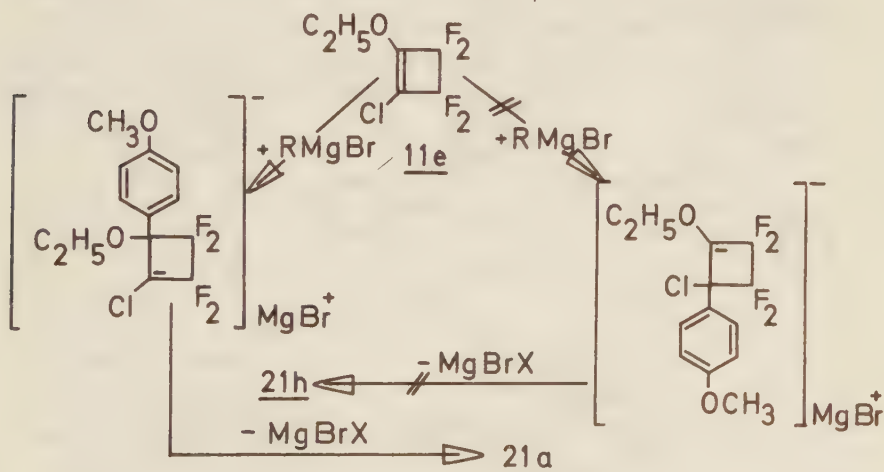


In Verbindung mit Elektronendonatorgruppen in 1-Stellung am fluorierten Cyclobutenring verursacht sie schon in alkoholischer Lösung die rasche Hydrolyse der CF_2 -Gruppe in 3-Stellung (vergl. Kap. 5.3.) als Folge der Molekulanordnung. So kann 11m unzersetzt destilliert werden, ergibt aber beim Umkristallisieren aus Methanol neben 11m auch 27c. 21h wandelt sich in wässrigem Aethanol in 22f um und bildet mit Säuren 22c, mit HBr /Eisessiglösung jedoch 22a.



Der Ablauf der von uns untersuchten Reaktionen metallorganischer Verbindungen mit halogenierten Cyclobuten-Derivaten erhält durch die oben zitierten Regeln (1) - (8) von PARK, LACHER und DICK (1966) eine überzeugende Deutung. Die ausbleibende Reaktion der Grignard-Verbindungen in ätherischer Lösung mit 11b dürfte auf die Stabilität des Grignard-Komplexes zurückzuführen sein; denn bei Zugabe von Benzol kommt es zur Reaktion.

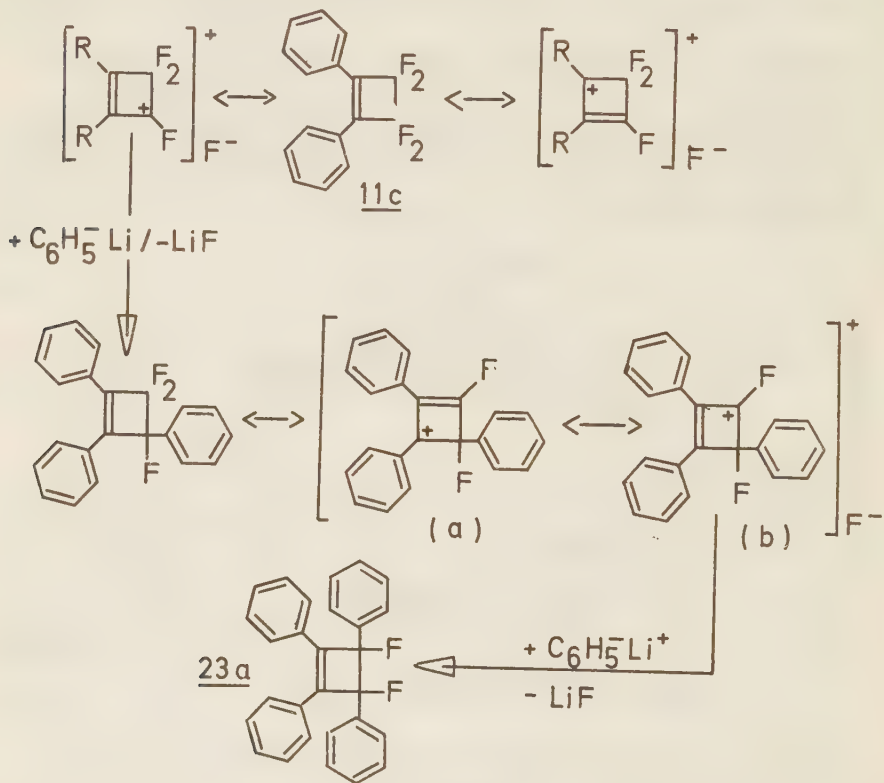
α -ständige Chloratome stabilisieren Carbanionen besser als Alkoxygruppen; deshalb bildet sich aus 11e mit 4-Methoxyphenylmagnesiumbromid unter Abspaltung der Alkoxygruppe 21a und nicht 21h, welches bei der Umsetzung von 21a mit Äthylat-Ionen entsteht.



Die Bildung von Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobuten (23a) aus 11a mit Phenyllithium erfolgt zunächst über Carbanion-Zwischenstufen bei -70°C unter Lithiumfluorid-Abspaltung und ergibt 11c. Nun erhöht der Stilbenchromophor am Cyclobutenring die π -Elektronendichte im Vierring, was die Abspaltung eines Fluorid-Ions der CF_2 -Gruppe erleichtert und die Bildung eines stabilisierten Cyclobutenylium-Kations (a) ermöglicht, das aus sterischen Gründen in Form (b) mit dem

Phenyl-Anion zum Tri- und dann Tetraarylcyclobuten (23a) reagiert. Das intermediär gebildete Kation gibt sich bei der Reaktion durch seine tiefrote Farbe zu erkennen.

Im Falle der Reaktion mit Aryllithium-Verbindungen treten noch sterische Effekte hinzu (Regel (3)), die eine Abspaltung von Lithiumfluorid begünstigen und so die Bildung von Tetraarylcyclobuten-Derivaten ermöglichen.

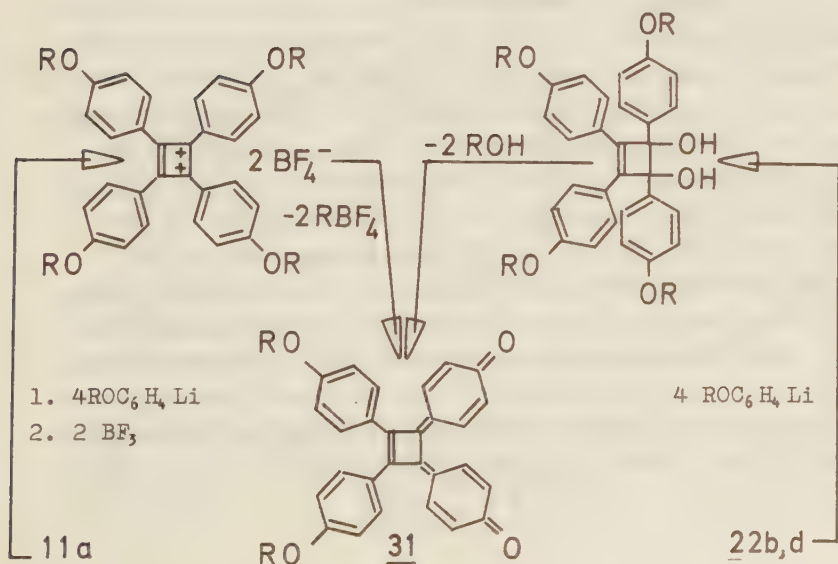


BLOMQUIST und LALANCETTE (1961) deuten die Reaktion an der CF_2 -Gruppe als zwei aufeinanderfolgende S_N2' Angriffe von Phenyllithium auf 11a, was mit 11c als Reaktionspartner hier zu 1,2-Difluor-3,3,4,4-tetraphenylcyclobuten-(1) führen

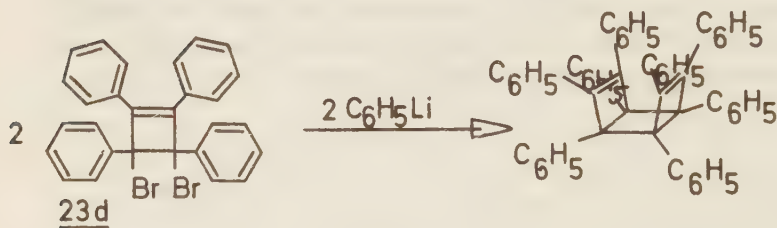
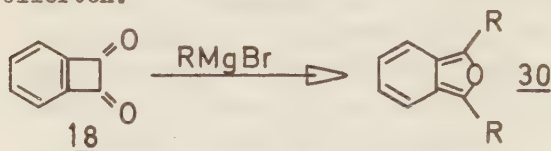
müßte. Da 23a von den Autoren nicht isoliert wurde, setzen wir für unseren Reaktionsablauf die Bildung von 11c und eines Cyclobutenylium-Kations voraus.

5.2. Umsetzungen in der Reihe der Tetraarylcyclobutene

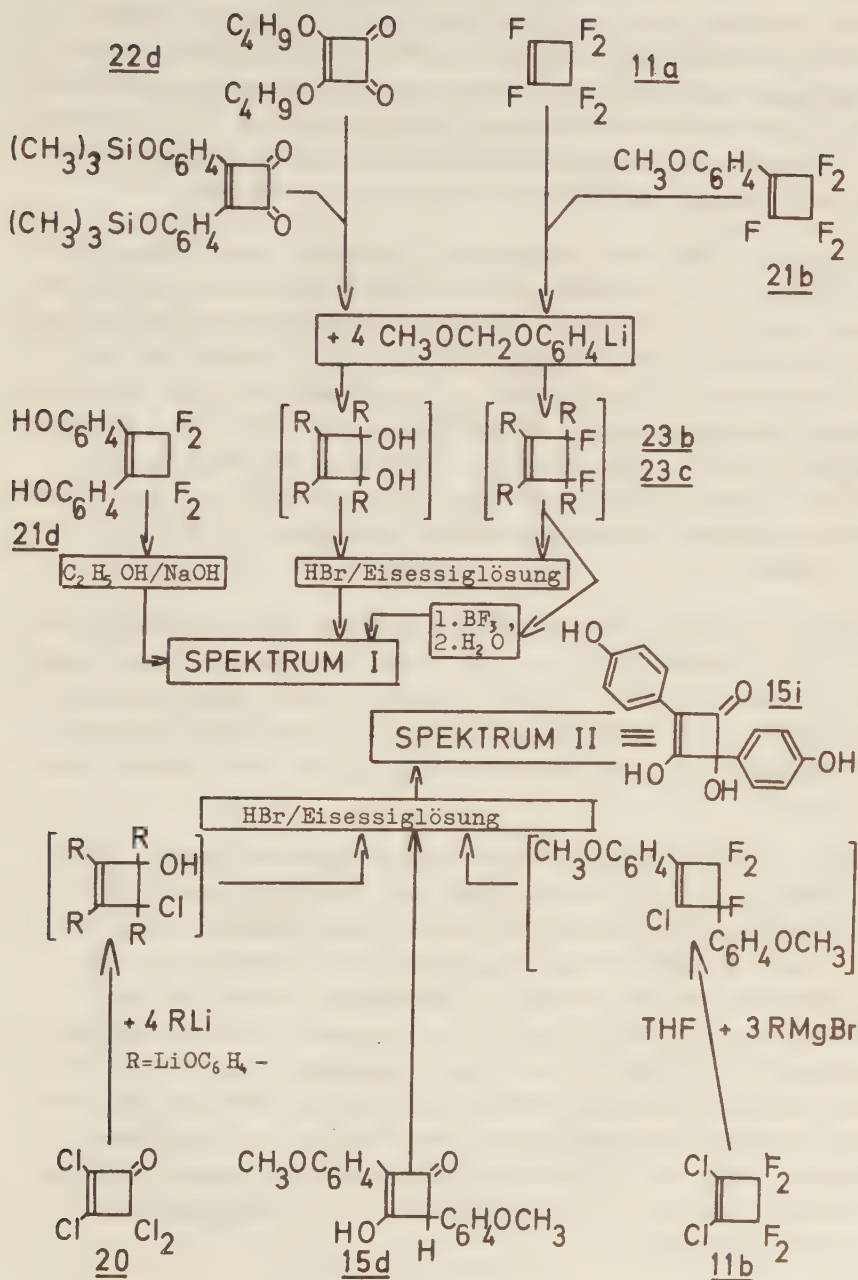
Die Bildung von Tetraphenyl-difluorcyclobuten (23a) läßt eine analoge Bildungsweise des Phenylogen 31 der Quadratsäure (3c) durch Umsetzung von 11a mit p-substituierten Aryllithium-Derivaten, nach Umwandlung der Aryläthergruppe in die freien Phenole und Cyclobuten-dylium-Kation-Bildung erwarten. Weiterhin ist anzunehmen, daß Cyclobutendion-Abkömmlinge mit metallorganischen Verbindungen zu Tetraarylcyclobuten-(1)-diolen-(3.4) reagieren und unter Dehydratisierung ebenfalls das Phenyloge 31 ergeben, was durch folgendes Reaktionsschema verdeutlicht wird:



Beobachtungen von FREEDMAN und FRANTZ (1962) ergaben, daß das Tetraphenylcyclobuten-diylium-Kation (4) mit Wasser nicht die Dihydroxyverbindung, sondern Tetraphenylfuran bildete. Vergleichbar hiermit berichteten CAVA, NAPIER und POHL (1963), daß die Umsetzung von Benzocyclobutendion (18) mit Phenylmagnesiumbromid zu 30 führte, während CRIGEE und KRIEGER (1965) bei der Hydrolyse von 3.4-Dichlor-1.2.3.4-tetramethylcyclobuten-(1) in Gegenwart von Ammoniak Tetramethylpyrrol isolierten.



FREEDMAN und PETERSEN (1962) erhielten Octaphenyltricyclooctadien aus Tetraphenyl-3.4-dibromcyclobuten (23d) mit Phenyllithium und NAGARAN, ROBERTS et. al. (1964) beschrieben ähnliche Reaktionen des Triphenyl-4.4-difluorcyclobutens. Danach war zunächst anzunehmen, daß auch p-substituierte Phenyllithium- oder Grignard-Verbindungen bei ihren Reaktionen mit Cyclobuten-Derivaten nicht zum Phenylologen 31 der Quadratsäure (3c) reagieren. Die wenig aufgelösten IR-Spektren unserer Reaktionsprodukte, ihr indifferentes chemisches Verhalten, das Fehlen eindeutiger Absorptionsbanden in den Elektronenspektren und osmometrisch bestimmte Molekulargewichte doppelter Größe der Tetraarylcyclobutene wiesen auf vergleichbare Nebenprodukte hin. Die isolierten amorphen, braunen Pulver lösen sich nach der Aetherspaltung als freie



Phenole nur noch in Alkalien und Dimethylformamid, werden stets als Öle isoliert und lassen sich nicht umkristallisieren. Aus diesen Gründen scheitern auch klassische Strukturaufklärungen. Massenspektroskopie und Kernresonanzspektroskopie sind nicht einzusetzen. Aufschlüsse über die Struktur sind daher nur aus dem Syntheseweg und dem Vergleich der Reaktionsprodukte und deren IR-Spektren zu gewinnen.

Aus unterschiedlichen Ausgangsverbindungen resultieren Reaktionsprodukte mit identischem IR-Spektrum. Die Bildung von substituierten Octaphenyl-tricyclooctadien-Derivaten ist auszuschließen, da nur aus 23b oder 23c sich intermediär ein Cyclobutadien-Derivat bilden und dimerisieren kann, aber auch andere Reaktionswege zu Produkten mit dem Spektrum I führen. Hierfür sprechen auch gefärbte Kationen, die aus 23b, c, e mit BF_3 /Anisollösung entstehen, alle bei $\lambda_{\text{max.}} \underline{551 \text{ nm}}$ ihre Hauptabsorptionsbande haben und so auf vergleichbare Chromophore hinweisen.

HBr/Eisessiglösung reagierte mit dem von FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) synthetisierten 1-Hydroxy-2.4-bis-(4-methoxyphenyl)-cyclobutenon (15d) zu einer tiefroten Lösung ($\lambda_{\text{max.}} \underline{554 \text{ nm}}$), deren Farbe nach mehrstündigem Erhitzen verschwand und nach der Hydrolyse die Hydroxyverbindung 15i und das IR-Spektrum II ergab.

Wegen der weitgehenden Übereinstimmung der Spektren I und II (Abb.9) ist den Verbindungen eine ähnliche Struktur zuzuordnen. Die Titration des überschüssigen Aryllithiums bei der Reaktion mit 22d und das Fehlen der C=O- und der C-H-Valenzschwingungen seiner n-Butylgruppen weisen auf die Bildung von 3.4-Dihydroxy-1.2.3.4-tetrakis-(4-methoxymethoxyphenyl)-cyclobuten als Reaktionsprodukt hin. Daß nicht das Phenylloge 31 Endprodukt dieser Reaktionsfolgen ist, wird durch seinen antiaromatischen Vierring mit 4 π -Elektronen bedingt sein. Das 1.2.3.4-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendylium-Kation ergibt jedoch mit Hydroxylionen das Cyclobuten-3.4-diol.

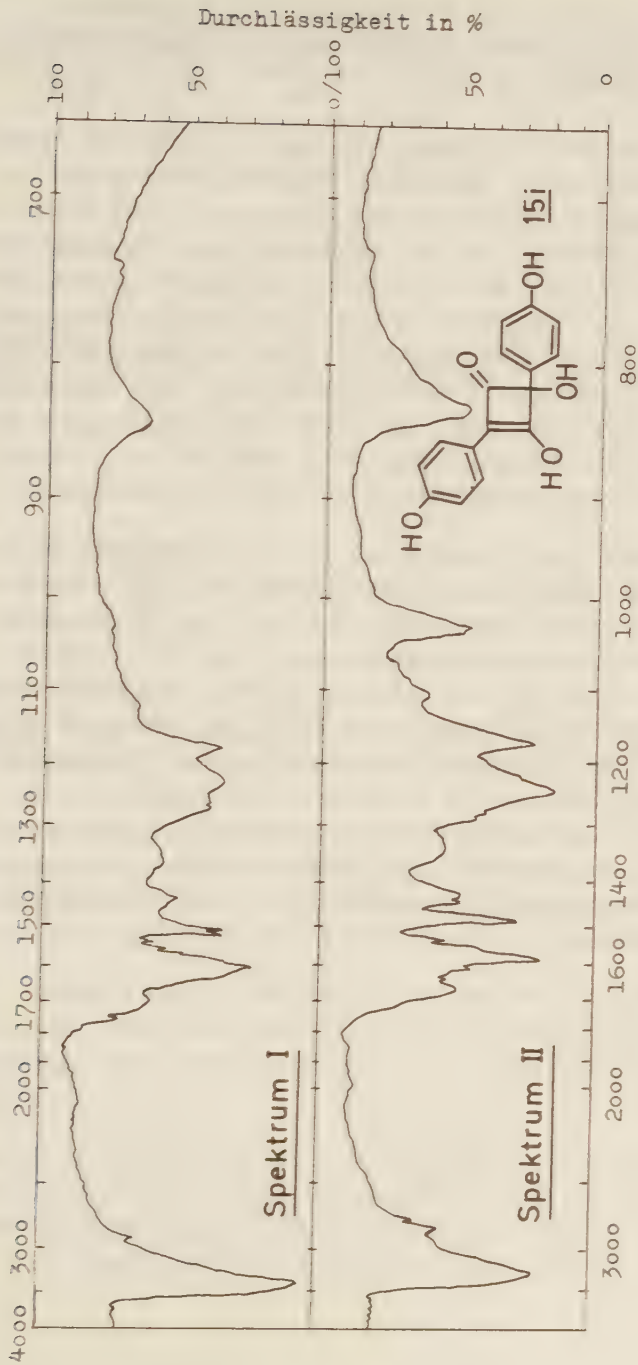
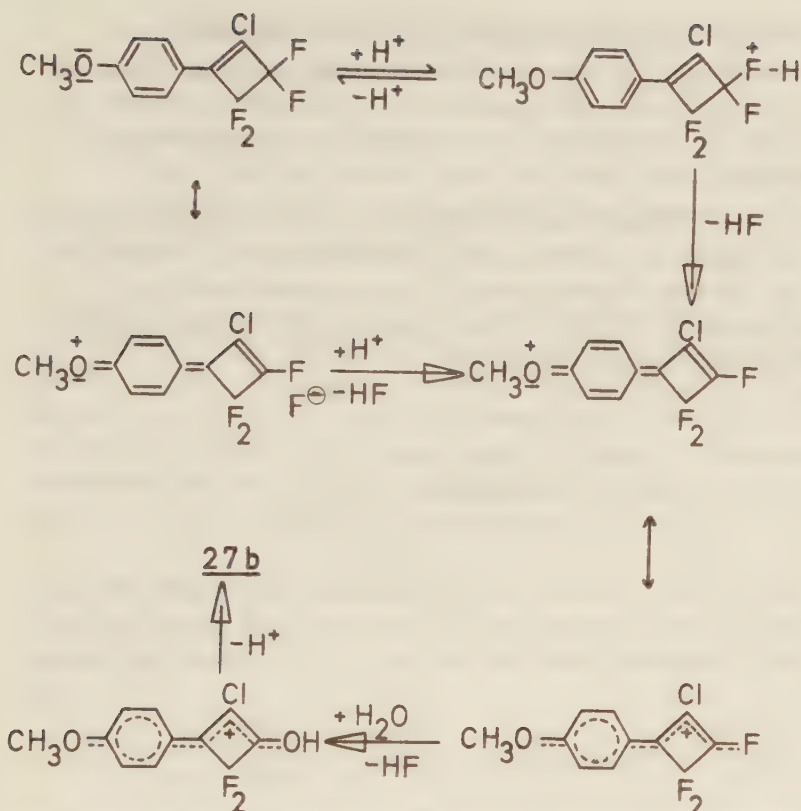


Abb. 9

5.3. Der Hydrolyse-Mechanismus der CF₃-Gruppen an Cyclobuten-Derivaten mit Elektronendonator- gruppen

Bei der Isolierung der Reaktionsprodukte substituierter, fluorierter Cyclobuten-Derivate konnten wir in vielen Fällen die Abspaltung von Fluorwasserstoff beobachten. Sogar Proben, die aus nichtwässrigen Lösungsmitteln umkristallisiert und im Kühlschrank aufbewahrt wurden, entwickelten leicht Fluorwasserstoff. Besonders Verbindungen mit Elektronendonator-Gruppen als Substituenten zeigen diese Reaktionen. Beispiele dieses Verhaltens sind Umsetzungen wie 21a $\rightarrow$ 27c; 21h $\rightarrow$ 22f; 11m $\rightarrow$ 27c; 21d $\rightarrow$ 22b; 11f $\rightarrow$ 3c. 21e war auch mit HBr/Eisessiglösung nicht in das 1.2-Bis-(4-N.N-dimethylaminophenyl)-cyclobutendion umzuwandeln.

PARK und FRANK (1967) nehmen an, daß der erste Schritt der Hydrolyse die Abspaltung eines Fluorid-Ions ist, welche zu einem Onium-Ion der Donatorgruppe führt, das in Mesomerie mit einem α -Fluor-allylcarbonium-Ion steht. Die während der Hydrolyse bei den von uns untersuchten Phenylcyclobuten-Derivaten auftretende dunkelrote Farbe muß auf Grund dieser Annahme auf den Chromophor dieses Cyclobutenylium-Kations zurückgeführt werden. Mit einer Spur Feuchtigkeit bildet dieses Kation ein hydratisiertes Carbonium-Ion, das unter Fluorwasserstoffabspaltung ein protonisiertes Keton ergibt. Für unsere Verbindung 21a ergibt sich hieraus folgendes Reaktionsschema:



Nach diesem Modell erleichtern Elektronendonator-Gruppen in 1-Stellung am Cyclobutenring die Hydrolyse der Fluoratome der CF_2 -Gruppe in 3-Stellung, Elektronenakzeptor-Gruppen die Abspaltung von Fluoratomen in 2- und 4-Stellung.

Hiermit stimmen unsere Beobachtungen überein, daß das Phenolat-Ion die Hydrolyse besser fördert als die freie Phenolgruppe oder die Methoxygruppe in p-Stellung am Phenylring.

So ergibt die Titration von 1,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-tetrafluorcyclobuten (2ld) mit 1n Natronlauge, das Einengen der Reaktionslösung im Vacuum und das Ausfällen des Cyclobutens mit Säure 2ld nicht zurück, sondern liefert 1,2-Bis-

(4-hydroxyphenyl-)-cyclobutendion (22b) als ausschließliches Produkt. In wässriger Lösung bildet sich ein Gemisch aus 21d und 22b, während 21a nach dem Umkristallisieren aus Wasser 1-(4-Methoxyphenyl-)-2.4.4-trifluorcyclobutenon-(3) (27a) ergibt.

1.2-Bis-(4-N.N-dimethylaminophenyl-)-tetrafluorcyclobuten-(1) (21c) ist dagegen in wässriger Lösung unlöslich, bildet mit Säure ein leicht lösliches Salz, hydrolysiert aber nicht zum Cyclobutendion, da die Elektronendonator-Gruppen durch Salzbildung blockiert werden.

5.4. Acide Hydroxycyclobutenon- und Hydroxycyclobutendion-Derivate

Die von uns potentiometrisch bestimmten HNP/HNP'- und errechneten pK_a/pK'_a -Werte sind in den Tabellen IX und X, Seite 53/54 zusammengestellt.

Hiernach ist festzustellen, daß die Quadratsäure in $1.21 \cdot 10^{-2}$ molarer wässriger Lösung bereits so weit dissoziiert vorliegt, daß zu Beginn der Titration eine H^+ -Ionenaktivität von $1.1 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter ermittelt werden kann. Die Dissoziationskonstanten legen fest, ob diese H^+ -Ionenkonzentration durch Bildung des Monoanions, Dianions oder ein Gemisch beider Dissoziationsstufen bedingt ist.

Wird das Massenwirkungsgesetz [11b] benutzt und Gleichung [11a] mit der Bestimmungsgleichung für die analytische Konzentration c_a [13] der Quadratsäure verknüpft, ergibt sich:

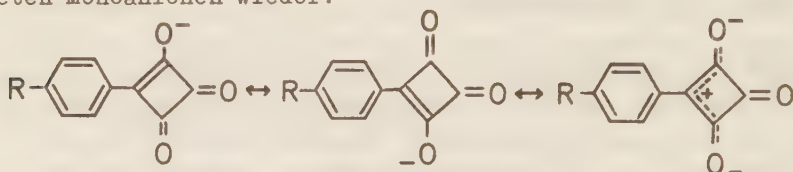
$$K_{a_1} = \frac{[HA^-][H^+]}{c_a - [HA^-] - [A^{--}]} \quad [25] \quad [A^{--}] = \frac{K_{a_2} [HA^-]}{[H^+]} \quad [26]$$

Einsetzen von [13] in [11a] ergibt Gleichung [25], Auflösen nach $[HA^-]$ führt zu Gleichung [27]:

$$[HA^-] = \frac{K_{a_1} \cdot c_a}{[H^+] + K_{a_1} + \frac{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}{[H^+]}} \quad [27]$$

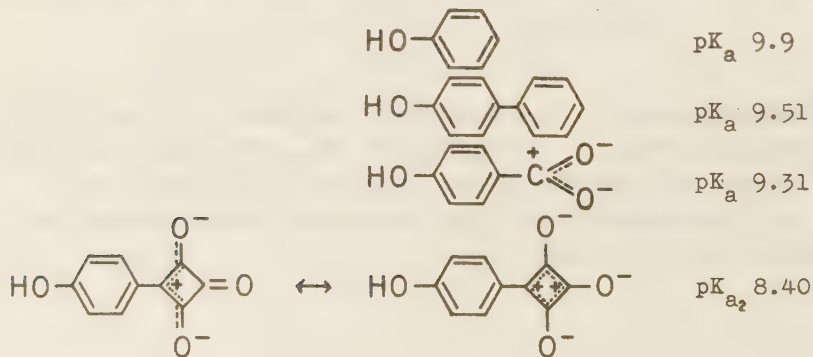
Für die Konzentration des Monoanions errechnet sich mit [27] nach Einsetzen der pK_a -Werte und des $pH_{\tau=0}$ -Wertes der Betrag von $0.98 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, für das Dianion $2.7 \cdot 10^{-4}$ Mol/Liter, d.h. der überwiegende Teil der Verbindung liegt in wässriger Lösung als Monoanion vor.

Berechnungen für 22c in wässriger Lösung ergeben eine Konzentration von $0.7 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter an Monoanion bei einer analytischen Konzentration von $1.26 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter. So spiegelt der pK_{a_1} -Wert als Maß für das Gleichgewicht undissoziierte Säure $\rightleftharpoons$ Monoanion für 3b ($pK_a = 0.37$), 22a ($pK_{a_1} = 2.78$) und 22c ($pK_a = 2.00$) die Stabilität der gebildeten Monoanionen wieder.



Die von uns errechneten pK_a -Werte der Quadratsäure weichen von den von COHEN, PARK et.al.(1959) veröffentlichten Werten ($pK_1 \sim 1$; $pK_2 = 2.2$) und dem von PARK, LACHER et.al.(1962) angegebenen Wert $pK_2 = 3.0$ ab. Da die Lage der Titrationskurve im pH/τ -Diagramm von der eingesetzten Konzentration an 3c abhängt, handelt es sich bei diesen Werten wahrscheinlich um HNP-Werte, die der Titrationskurve entnommen sind, da wir ähnliche HNP-Werte bei höheren analytischen Konzentrationen erhielten. Diese als pK_a -Werte zu betrachten bleibt aber wegen der starken Dissoziation zum Monoanion in wässriger Lösung problematisch.

Die phenolische OH-Gruppe in 22a wird durch das Cyclobuten-dienolat-Anion stärker sauer als etwa in der 4-Hydroxybenzoesäure oder im 4-Hydroxy-biphenyl, was durch Resonanz mit dem Cyclobutendion-Enolatanion erklärlich ist.



Weitere Vergleichsmöglichkeiten bietet Tabelle X. In 50 proz. wässriger Acetonlösung bildet eine analytische Konzentration von $1.08 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter Quadratsäure $0.91 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter Wasserstoffionen und es errechnet sich über [27] eine Konzentration von $0.90 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter an Monoanion, was eine vollständige Dissoziation zum Monoanion bedeutet. Das Zurückdrängen der 2. Dissoziationsstufe zeigt auch der im Vergleich zu wässrigen Lösungen vergrößerte pK'_{a_2} -Wert (4.66) an. Obgleich die Titrationskurve schon zwei Potentialsprünge zeigt, unterscheiden sich $(HNP)_1$ - und pK'_{a_1} -Wert um eine pK-Einheit. Da $(HNP)_2$ - und pK'_{a_2} -Wert identisch sind, spricht auch dies für die Bildung des Monoanions als Ursache der starken Acidität.

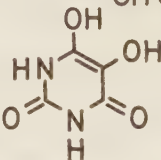
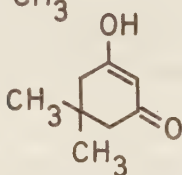
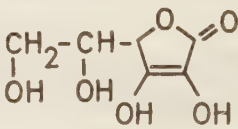
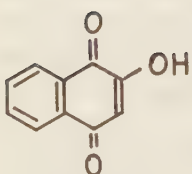
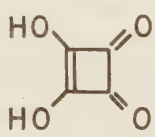
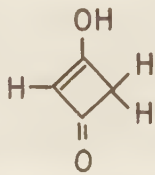
Der pK_a -Wert des Phenols verschiebt sich in 50 proz. wässrigem Aceton von 9.9 nach 11.6 und läßt sich mit den pK'_a -Werten der 4-Hydroxyphenylgruppen des 4.4'-Dihydroxystilbens ($pK'_{a_1} = 10.98$; $pK'_{a_2} = 11.69$) vergleichen, die sich aus statistischen Gründen im Vergleich zu Phenol verkleinern und vergrößern müssen.

Ist das Konjugationssystem des 4.4'-Dihydroxystilbens ein Teil des Vierrings, erhöht sich die Acidität der 4-Hydroxyphenylgruppen im Falle von 21d auf $pK'_{a_1} = 9.45$ und $pK'_{a_2} = 10.71$. Das bedeutet eine Verringerung der Elektronendichte an den 4-Hydroxyphenylgruppen, der Tetrafluorcyclobutenring wirkt als Elektronenakzeptor! Dies kann durch den induktiven Einfluß der Fluoratome, durch mesomere Grenzformeln der $C=F_2$ -Gruppe oder die Bindungsverhältnisse im Cyclobutenring bedingt sein.

Da der Cyclobutendionring die Acidität phenolischer Hydroxylgruppen weiter erhöht, wie 22b zeigt ($pK'_{a_1} = 7.87$; $pK'_{a_2} = 9.25$), scheinen Mesomerie und Bindungshybridisierung hier von Bedeutung zu sein (vergl. BERNETT 1967).

Auch Verbindungen wie die Hydroxycyclobutenone 6a, 6c und 15c bilden durch Dissoziation leicht Enolat-Anionen aus, die

einen von der Art der Substituenten praktisch unabhängigen pK_a -Wert (3.0) zeigen. Dies könnte seine Ursache in der besonderen Art der Keto-Enol-Tautomerie im Vierring haben. Vergleiche der pK_a -Werte acider Hydroxycyclobutenone, Hydroxycyclobutendione und der Quadratsäure mit denen offenkettiger oder cyclischer Enole bzw. Endiole ergeben, wie es die folgende Zusammenstellung zeigt, daß Vierring-Derivate erheblich acider sind, was besonders die zweite Dissoziationsstufe cyclischer Endiole betrifft.

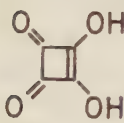
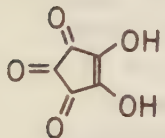
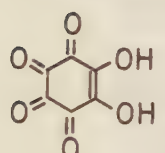
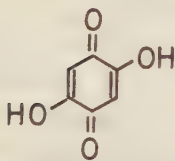
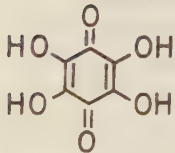
Enole	pK_a	Endiole	pK_{a_1}	pK_{a_2}
$O=CH-CH=CH-OH$	5,0	$O=CH-C=CH$ $ \quad $ $OH \quad OH$	4,93	~13
$O=C-CH=C-OH$ $ \quad \quad $ $CH_3 \quad CH_3$	8,95		3,21	—
	5,1		4,30	11,57
	3,98		1,35	3,51
	3,0			

Die pK -Werte sind LANDOLT-BOERNSTEIN, 6.Aufl., II.Band, 7.Teil, Springer Verlag (1960) und EULER, EISTERT: Chemie u. Biochemie der Reduktone u. Reduktonate" Enke Verlag (1957) entnommen.

Triose-Redukton und Ascorbinsäure zeigen eine ungewöhnlich starke Stabilisierung der 1. Dissoziationsstufe durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die in der Reihe der Dianionen $C_4O_4^{2-}$, $C_5O_5^{2-}$ und $C_6O_6^{2-}$ nicht beobachtet wird ($\Delta pK = pK_{a_2} - pK_{a_1} = 1.75$ bis 2.16).

Croconsäure und Rhodizonsäure gehören nach WEST, EVANS et.al. (1960) ebenfalls zu der neuen Klasse aromatischer Dianionen der Zusammensetzung $C_nO_n^{2-}$ ($n = 3$ bis 8), wobei $C_3O_3^{2-}$ wegen seiner Ringspannung bisher unbekannt blieb.

Die folgende Uebersicht gibt die pK_a -Werte wieder:

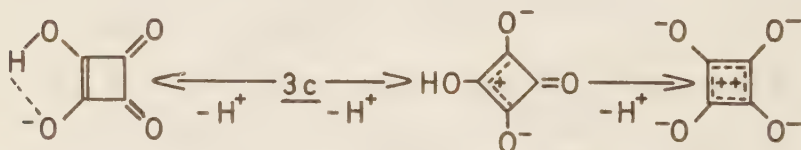
	pK_{a_1}	pK_{a_2}	$pK_{a_2} - pK_{a_1}$	$pK_{a_1} + pK_{a_2}$
	1,35	3,51	2,16	4,86
	2,17 ^{a)}	4,0 ^{a)}	1,83	6,17
	3,15 ^{b)}	4,9 ^{b)}	1,75	8,05
	2,73 ^{b)}	5,18 ^{b)}	2,45	7,91
	4,79 ^{c)}	6,79 ^{c)}	2,0	11,58

Die pK_a -Werte wurden entnommen:

- a) J.Amer.chem.Soc. 82, 6204 (1960)
- b) Helv. Chim. Acta 24, 617 (1941)
- c) J. Amer.chem.Soc. 69, 326 (1947)

Da der pK_{a_1} -Wert das Gleichgewicht undissoziierte Säure $\rightleftharpoons$ Monoanion, der pK_{a_2} -Wert das von Monoanion $\rightleftharpoons$ Dianion wiedergibt, die Differenz der pK_a -Werte Aussagen über die gegenseitige Wechselwirkung der 1. und 2. Dissoziationsstufe ermöglicht ($pK_{a_2} - pK_{a_1}$: Oxalsäure = 2.81; Maleinsäure = 4.31; Ascorbinsäure = 8.27), ist nach Gleichung [11c] in Kapitel 4.1.2. die Summe der pK_a -Werte ein Maß für das Gleichgewicht undissoziierte Säure $\rightleftharpoons$ Dianion. Die Stabilität des Dianions gibt sich in einer kleinen Summe der pK_a -Werte zu erkennen.

Wie bei der Oxalsäure und Maleinsäure ($pK_{a_1} = 1.46$ bzw. 1.92) wird auch das Monoanion der Quadratsäure ($pK_{a_1} = 1.35$) leicht gebildet. Die gegenseitige Beeinflussung der Dissoziationsstufen (ΔpK_a -Wert) bleibt gering, was intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zur Stabilisierung des Monoanions ausschließt und Resonanz der π -Bindung mit den Carbonylgruppen wahrscheinlich macht, wie es das Formelbild zeigt.



Für $C_4O_4^{2-}$ ergibt sich aus der Summe der pK_a -Werte eine beträchtliche Stabilisierung, die auch bei nichtsymmetrischer Substitution z.B. in den phenylogenen Verbindungen und auch im Tetrafluorocyclobutenring der Verbindung 2ld nachzuweisen ist.

Ein aromatisches 2π -Elektronensystem, das vielfach als Ursache dieses Verhaltens genannt wird, scheint nicht der einzige Grund dieser Acidität zu sein, da $C_3O_3^{2-}$ trotz starker Resonanzstabilisierung durch ein delokalisiertes 2π -Elektronensystem auf Grund der Ringspannung des σ -Systems bisher nicht erhalten wurde.

Die Abhängigkeit der Stabilität der Dianionen von der Ringgröße ist in der Reihe $C_4O_4^{2-} \rightarrow C_5O_5^{2-} \rightarrow C_6O_6^{2-}$ nicht zu verkennen, Rhodizonsäure sowie 2.5-Dihydroxy-benzochinon-(1.4) gleichen sich in ihren pK_a -Werten sogar einander an, obwohl hier ein aromatisches 2π -Elektronensystem mit einem 4π -Elektronensystem verglichen wird.

Eine Verfeinerung der bisherigen Modellvorstellungen im Sinne von COULSON, MOFFITT (1949) oder BERNETT (1967) ist zur Erklärung der Acidität wünschenswert und sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5.5. Rotations-Schwingungsspektren substituierter Cyclobuten - Derivate

5.5.1. Die Carbonyl - Absorptionsbanden

In kleinen Ringsystemen ist die normale sp^3 -Hybridisierung des gesättigten Kohlenstoffatoms gestört. Die vier Valenzen eines Kohlenstoffatoms im Vierring haben nicht den gleichen Hybridisierungsgrad wie ein aliphatisches Kohlenstoffatom. Die σ -Bindungen des Cyclopropens werden von vier sp^3 - und zwei sp^5 -hybridisierten Orbitalen der Kohlenstoffatome gebildet (BERNETT 1967). COULSON und MOFFITT (1949) errechneten für Cyclobutadien eine Abweichung der Bindungsorbitale von 90° und kamen zu einem C-C-C-Bindungswinkel von 114° , nahe der sp^3 -Hybridisierung. Diese Betrachtungsweise erhöht den p-Charakter der Bindungen innerhalb des Ringes, während Bindungen außerhalb des Cyclobutenrings erhöhten s-Charakter zeigen (vergl. BORSODORF, SCHOLZ 1968, S.84)

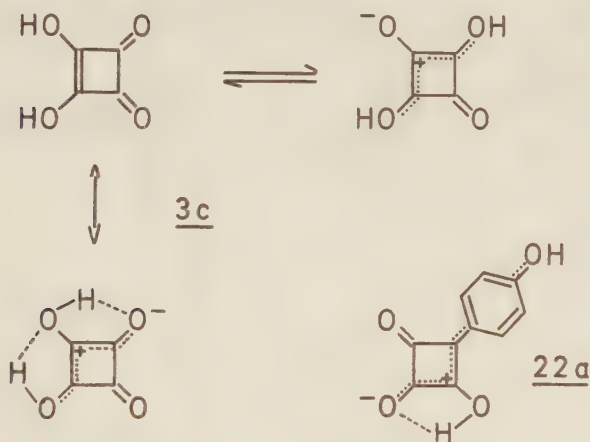
Der hohe s-Anteil der außerhalb des Cyclobutanrings liegenden Valenzen (sp) verursacht eine Vergrößerung der Kraftkonstanten

der betreffenden Bindung, was wiederum eine Erhöhung der Schwingungsfrequenz zur Folge hat. So wandert die Carbonylvalenzschwingung cyclischer Ketone zu größeren Wellenzahlen; für Cyclohexanon liegt sie bei 1718 cm^{-1} und verschiebt sich für Cyclopentanon nach 1742 cm^{-1} bis zu 1784 cm^{-1} im Falle von Cyclobutanon.

Die Tabellen XI und XII geben die Bandenlage einiger untersuchter Cyclobutenon- und Cyclobutendion-Derivate wieder, die teilweise noch kurzwelliger absorbieren. So wird die Carbonylvalenzschwingung des Cyclobutenons 20 und der Cyclobutendione 22d, 18 und 3c bei 1810 cm^{-1} beobachtet, tritt aber auch nach kleineren Wellenzahlen verschoben auf. Diese Verschiebung ist auf die Elektronenverteilung im Cyclobutenring, verursacht durch mesomere und induktive Wechselwirkungen der Substituenten zurückzuführen. So erhöhen Elektronendonatorgruppen die Elektronendichte im Cyclobutenring, was zu einer verstärkten Polarisierung der Carbonylgruppen führt, deren Doppelbindungsgrad dadurch geschwächt wird und Anlaß zu einer Absorption bei kleineren Wellenzahlen gibt. Hier lassen sich auch die Verbindungen 18, 15d, 3a und 2.2'-Dihydroxy-3.3'-diketodicyclobutenyl einordnen.

Hydroxylgruppen üben als Substituenten am Cyclobutenon- oder Cyclobutendionring und ebenso in p-Stellung am Phenylring eine komplexe Wirkung auf die Carbonylbanden aus. Es werden für zwischenmolekulare polymere Assoziation ($3400 - 3150\text{ cm}^{-1}$) und Chelation ($3000 - 2200\text{ cm}^{-1}$) charakteristische OH-Valenzschwingungen beobachtet, die infolge Wasserstoffbrückenbindung mit einer Verschiebung der Carbonylabsorptionsbanden verbunden sind. Starke Chelatbildung fällt bei den Hydroxycyclobutenonen 15c, 15d und 22c auf, deren Carbonylabsorptionsbanden bei $1725-1710\text{ cm}^{-1}$ erscheinen (vergl. Abb. 10), während die Hydroxycyclobutenone 10b und 15i, sowie die Hydroxycyclobutendione 3c und 22a eine Carbonylabsorptionsbande geringer Intensität bei $1600-1680\text{ cm}^{-1}$ zeigen (vergl. Tabellen XI und XII). Zusätzlich weisen breite Absorptionsbanden bei $1560-1600\text{ cm}^{-1}$ (vergl. Tabelle XI)

auf polarisierte Carbonylbanden hin, wie sie auch bei Verbindungen, die einer Keto-Enol-Tautomerie unterliegen, beobachtet werden. Diese Banden können durch mesomere Grenzformeln mit Wasserstoffbrückenbindungen oder durch ein Prototropie-Gleichgewicht gut erklärt werden.



Zweifache Hydroxyphenyl-Substitution verringert die Tendenz des Cyclobutendions, eine Stabilisierung durch Wechselwirkung zwischen Carbonylgruppe und Hydroxyphenylgruppe zu erreichen. Es werden Absorptionsbanden bei 1760 und 1730 cm^{-1} für die Carbonylgruppen beobachtet, die der durch induktive Effekte polarisierter C=O-Bindungen, wie bei den Verbindungen 3a, 18, 22a,c,f,g ($1760\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$), entsprechen, wobei die Absorption der Hydroxycyclobutenone bei 1730 cm^{-1} auch in den Hydroxycyclobutendionen 22d und 22f als zweite Absorptionsbande von α -Diketonen auftritt.

5.5.2. C=C-, C-H-Valenz- und C-H-Deformationsschwingungen

Phenylsubstituierte Alkoxycyclobuten-Derivate sind eine wichtige Zwischenstufe bei der Bildung substitu-

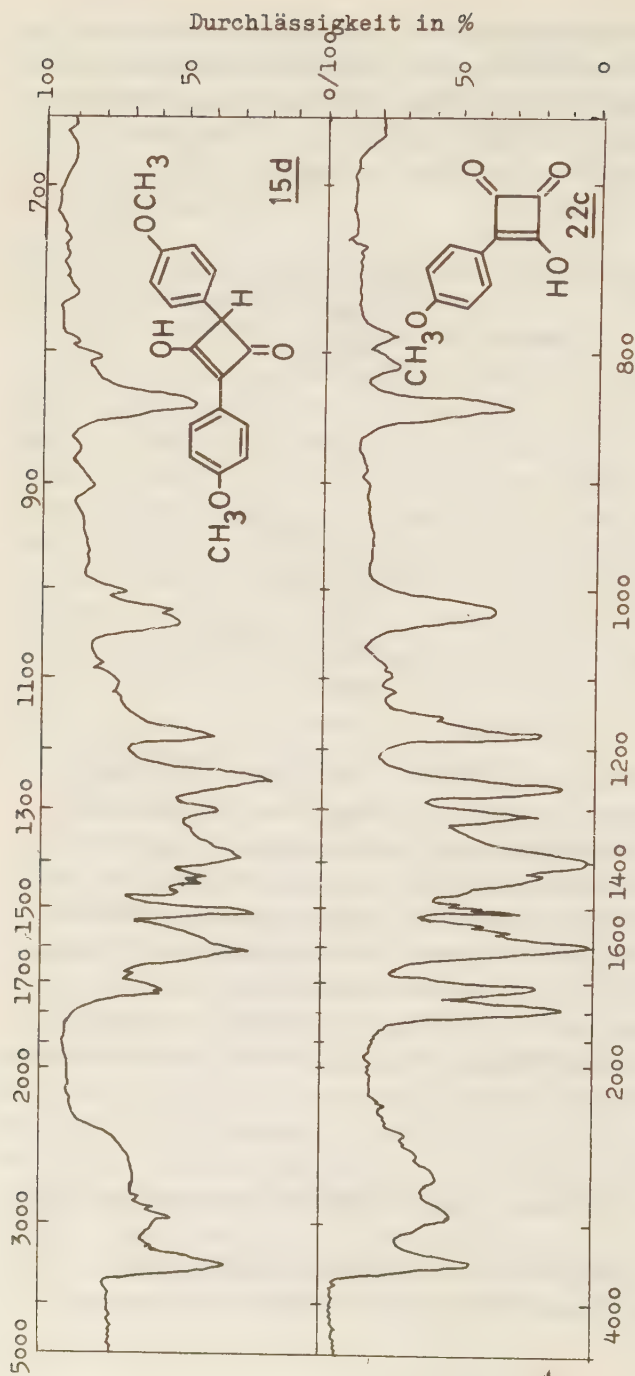


Abb. 10

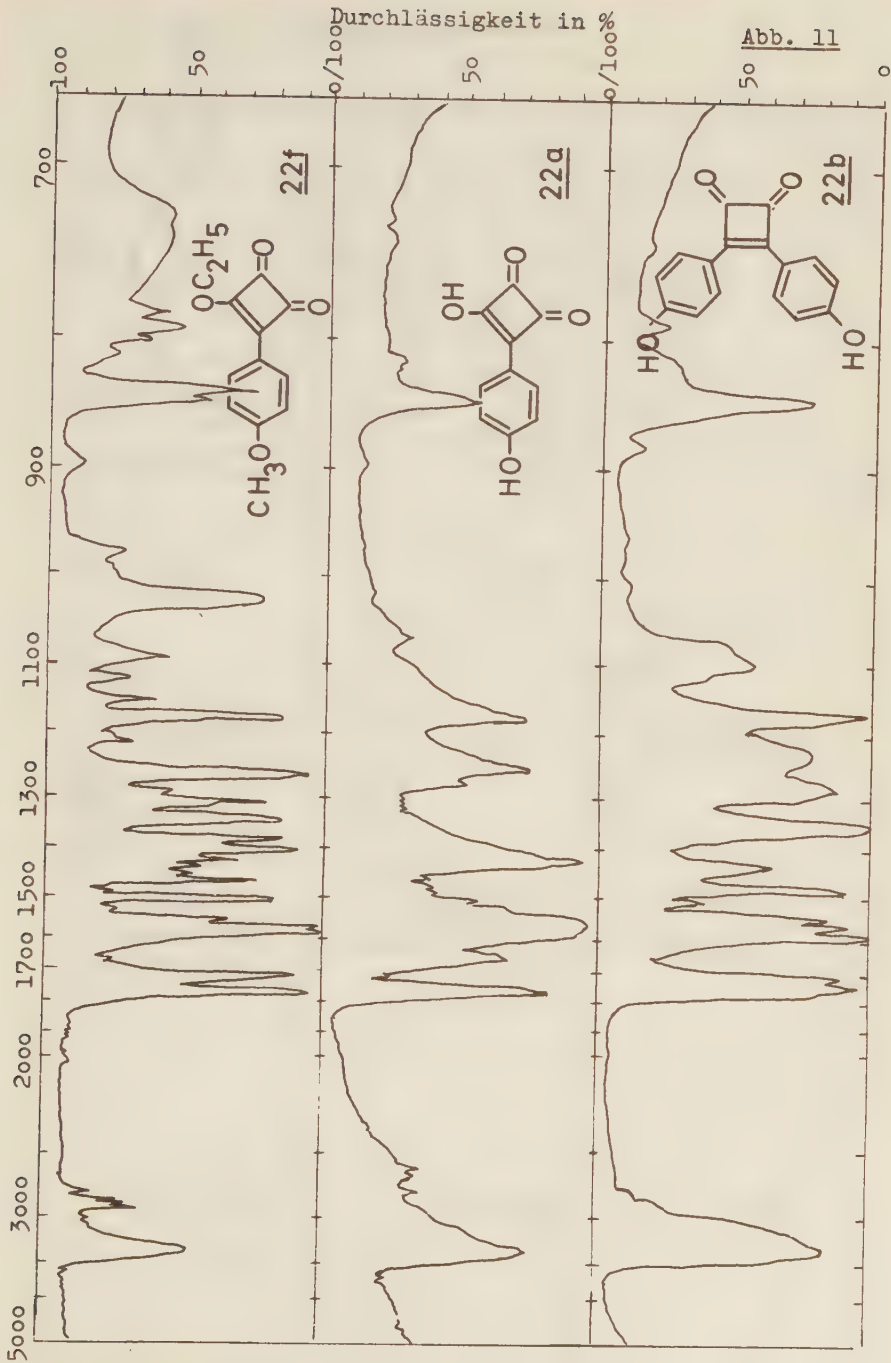
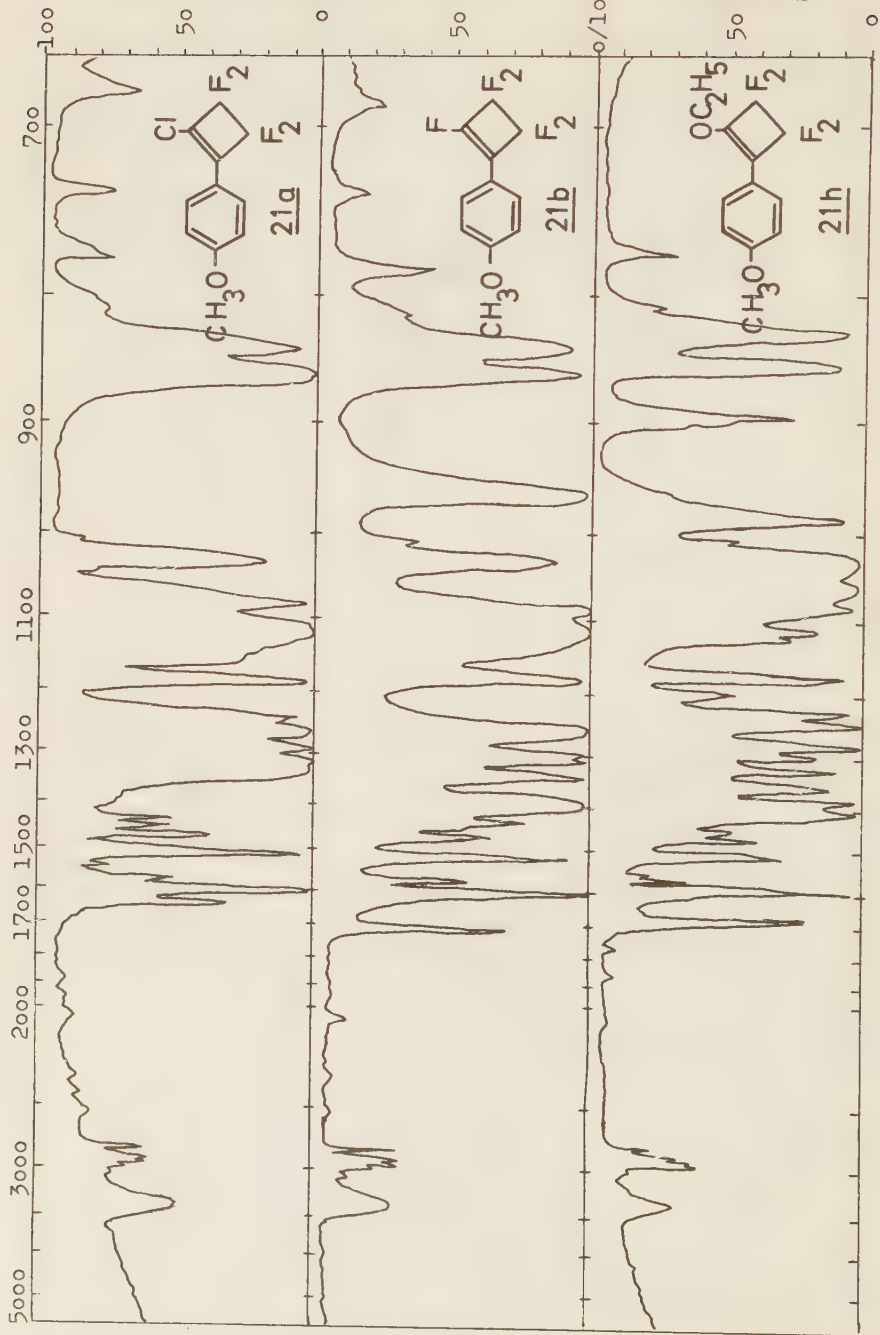


Abb. 11

Durchlässigkeit in

Abb. 12



ierter Hydroxycyclobutendione des Typs 22a und 22c. Die Reaktionsprodukte wurden spektroskopisch untersucht und konnten anhand ihrer unterschiedlichen C=C-Valenzschwingungen des Cyclobutenrings sowie der C-H-Valenz- und δ_{CH_2} -Deformationsschwingungen identifiziert werden.

Im unsubstituierten Cyclobuten-Ring erscheint die C=C-Valenzschwingung infolge Ringspannung und erhöhtem p-Charakter der C-C-Bindungen, verbunden mit einer Abnahme der Kraftkonstanten der Bindungen, bei kleineren Wellenzahlen als sonst üblich. Treten Substituenten in den Ring ein, wird eine Verschiebung ihrer Lage nach höheren Wellenzahlen beobachtet. Stark elektronegative Substituenten, wie Fluor und Chlor, verschieben die -C=C-Bande nach 1710 cm^{-1} (21b) bzw. 1640 cm^{-1} (21a). Werden die Fluoratome durch Aethoxy-Gruppen ersetzt, wandert sie von 1710 cm^{-1} (21b) nach 1675 cm^{-1} (21h) bzw. 1680 cm^{-1} für die Verbindungen 11m und 27c.

Die durch die Phenylsubstitution bedingten Absorptionsbanden treten in den verschiedenen Verbindungen fast lagekonstant auf. Eine geringe Beeinflussung durch Substitution zeigen die C-O-C-Valenzschwingungen der Aethergruppen, die teilweise aufspalten, und die C-H-Deformationsschwingungen. Hier zeigt sich bei Alkoxy substitution des Cyclobutens eine Aufspaltung in asymmetrische und symmetrische Schwingung. Sie kann zur Erkennung mehrfacher Alkoxy substitution herangezogen werden. So ließ sich die Struktur von 27c aus dem IR-Spektrum von 11m ableiten, da fast deckungsgleiche Spektren vorliegen, wobei für 27c zusätzlich die Carbonylabsorptionsbande bei 1770 cm^{-1} erscheint. Die Hydrolyse von 11m und 27c ergibt somit Verbindung 22c ($\nu_{\text{C=O}} 1780\text{ cm}^{-1}$).

5.6. Elektronenspektren substituierter Cyclobutene

5.6.1. Der UV-Spektralbereich

Phenylsubstituierte Cyclobuten-Abkömmlinge enthalten die Chromophore des Styrols oder des cis-Stilbens.

Die Absorptionsbanden des cis-Stilbens

A-Bande bei 283 nm, $\epsilon = 12.300$

B-Bande bei 220 nm, $\epsilon = 25.000$ (CODINGTON, MOSETTIG 1952)
liegt bei kürzeren Wellenlängen als die des trans-Stilbens,

A-Bande bei 294 nm, $\epsilon = 27.950$

B-Bande bei 228 nm, $\epsilon = 16.200$,

was infolge sterischer Hinderung auf eine Verdrillung von ca. 28° aus der Molekülebene heraus zurückgeführt wird (SUZUKI 1952). Eine weitere hypsochrome Verschiebung wird u.a. durch Alkylsubstitution in α -Stellung an der Stilben-doppelbindung erreicht. So absorbieren

cis- α -Methylstilben bei 267 nm; Verdrillung 40°

cis- α,α' -Dimethylstilben bei 252 nm; Verdrillung 51.5°

cis- α,α' -Diäthylstilben bei 244 nm; Verdrillung 57.5° ,

und das 2.4.6-Trimethyl-trans-Stilben zeigt ein Absorptionsspektrum, das große Ähnlichkeit mit dem des cis-Stilben-Spektrums (A-Bande bei 283 nm) hat (JAFFEE, ORCHIN 1962). BLOMQUIST und LA LANCETTE (1961) beobachteten für das cis-Stilbensystem beim Cyclobuten-Derivat im Elektronenspektrum Absorptionsbanden bei

293 nm; $\epsilon = 17.750$

230 nm; $\epsilon = 8.000$

224 nm; $\epsilon = 8.600$ für die Tetrafluorverbindung 11c und
bei 410 nm; $\epsilon = 163$

322 nm; $\epsilon = 16.300$

266 nm; $\epsilon = 13.200$

223 nm; $\epsilon = 14.400$ Absorptionsbanden des 1.2-Diphenyl-
cyclobutendions (22g).

Dies bedeutet, daß ein cis-Stilben-Chromophor - gekoppelt an das 3.3.4.4-Tetrafluorcyclobutensystem - eine bathochrome Verschiebung seiner längstwelligen Absorptionsbande zu dem Wert des freien trans-Stilbens erfährt. Diese Beobachtung kann als Deformation der Valenzwinkel vom sp^2 -Zustand des Stilbens zu den Werten des Cyclobutenrings mit erhöhtem

p-Charakter innerhalb des Ringes - in Richtung auf 90° -
gedeutet werden, während sich die Valenzwinkel auf der Seite
der cis-Phenylringe infolge erhöhten s-Anteils der Bindungen
spreizen, was eine Einebnung der beiden Phenylringe bewirkt.
Das ergibt im Falle 11c eine Absorption von 293 nm mit einem
Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 17.750$; Tetraphenyl-3.4-difluor-
cyclobuten (23a) absorbiert sogar bei $\lambda_{\text{max.}} \underline{297 \text{ nm}}$,
($\epsilon = 14.528$).

Wird die CF_2 -Gruppe des Cyclobutenrings durch eine Carbonyl-
Gruppe ersetzt, besteht zusätzlich noch die Möglichkeit der
Konjugation mit dieser Gruppe. Das führt bei 22g zu einer
 $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung der Carbonylgruppe ($\lambda \text{ 410 nm}$; $\epsilon = 163$) und
einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Anregung bei 322 nm ($\epsilon = 16.300$), bedingt durch
den Stilbenchromophor, dessen Absorptionsbande für 22b bei
 $\lambda \text{ 372.5 nm}$ ($\epsilon = 14.702$) beobachtet wird. Allen Cyclobuten-
dion-Derivaten ist eine Absorptionsbande bei 235 nm gemein-
sam, die der 185 nm Absorptionsbande des unsubstituierten
Benzols entspricht und hier in den meßbaren Bereich gerückt
wurde. Der Styrolchromophor ($\lambda_{\text{max.}} \underline{278 \text{ nm}}$; $\epsilon = 900$) der Ver-
bindungen 22a, 22c und 27a wird bei $\lambda \text{ 334 nm}$ beobachtet,
während die Cyclobutendione 22a, 22c und 22g außerdem im
Bereich um $\lambda \text{ 257 nm}$ absorbieren (vergl. Tabelle XIV). Ver-
gleichbare Werte findet man auch beim Benzocyclobutendion (18)
(λ , (ϵ): 427 nm, (276); 301 nm, (5.250); 292 nm, (4.900);
220 nm, (36.300))

Auffallend ist die bathochrome Verschiebung der Absorption
von 21a im Vergleich zu 21b und 21h, während die von 21d
und 21e auf Grund des mesomeren Effektes der auxochromen
Gruppen zu erklären ist (11c: 293 nm $\rightarrow$ 21d: 329 nm $\rightarrow$
21e: 383 nm). PETRUSKA (1961) ordnete dem Fluoratom und der
Methoxygruppe einen wesentlich stärkeren elektronenabstoßen-
den induktiven Effekt zu als dem Substituenten Chlor, der
einen stärkeren mesomeren Effekt als Fluor am Kohlenstoff-
atom ausübt.

MURRELL (1967) gelangte zu dem Schluß, daß Fluoratome die

π -Elektronen von dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden sind, abstoßen (die Abstoßung ist zur Elektronendichte am Substitutionsort proportional). Diese Auffassung erklärt auch die hypsochrome Verschiebung der Banden von 21b und 21h, während Chlor über den mesomeren Effekt, durch Ausbildung von d- π -Bindungen auf den Styrolchromophor (λ 278 nm) einwirkt.

Das 1,2-Dicarbonylsystem als Teil cyclischer Verbindungen untersuchten LEONARD und MADER (1950). Dabei wurde eine Abhängigkeit der Bandenlage von der Ringgröße festgestellt. Im Fünfring- α - β -Diketon liegt die 1. $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bei 466 nm, im Sechsring schon bei 380 nm. Diese hypsochrome Verschiebung wird durch Herausschwingen aus der coplanaren Anordnung erklärt. Eine zweite Bande hat ihre Ursache in der Ueberlappung nichtbindender Sauerstofforbitale und erscheint bei ca. 300 nm. Eine Bande in diesem Bereich besitzen die Cyclobutendione 22b (λ 302.6 nm; ϵ = 12.742) und 18 (λ 301 nm, ϵ = 5.250), LEONARD und MADER (1950) fanden aber auch für die 2. Absorptionsbande nur Extinktionskoeffizienten von ϵ = 20, höhere Werte werden auf sterische Hinderung zurückgeführt. Die geringen Extinktionskoeffizienten der 1. $n \rightarrow \pi^*$ -Bande der Carbonylgruppen sind auch die Ursache für das Fehlen dieser Banden in den Spektren unserer Verbindungen 22a-c.

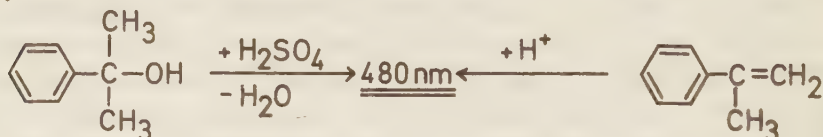
5.6.2. Der sichtbare Spektralbereich

Umsetzungen halogener Cyclobutene verlaufen bei der Bildung substituierter Hydroxycyclobutendione über Cyclobutenylium- oder auch Cyclobuten-dylium-Kationen als Zwischenstufen.

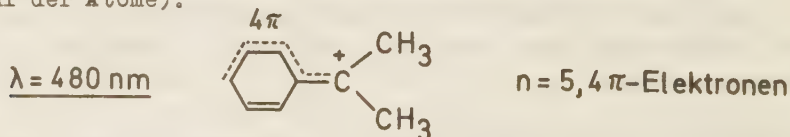
In 96 proz. Schwefelsäure spaltet Tetraphenyldibromcyclobuten (23d) mehr als ein Mol Bromwasserstoffsäure ab, was eine tiefrote Lösung (λ_{max} 482 nm) ergibt, deren Farbigkeit von FREEDMAN auf ein Cyclobuten-dylium-Kation zurückgeführt wird. Mit Zinntetrachlorid im Ueberschuß entsteht aus 23d

eine bromfreie Verbindung der Zusammensetzung $C_{26}H_{20}SnCl_6$ (FREEDMAN, FRANTZ 1962), die durch Röntgenstrukturanalyse als 3-Chlor-1.2.3.4-tetraphenylcyclobutenylium-pentachlorostannat identifiziert wurde (BRYAN 1964). 1-Hydroxy-4-brom-2.4-diphenylcyclobutenon-(3) (15g) bildete in 96 proz. Schwefelsäure ebenfalls ein Kation ($\lambda_{\max.} 487 \text{ nm}$) und ergibt nach Hydrolyse 1.4-Dihydroxy-2.4-diphenylcyclobutenon (15h) (FARNUM, WEBSTER 1963).

Wir untersuchten 15h in 96 proz. Schwefelsäure und fanden, daß die nun gelbe Reaktionslösung bei $\lambda_{\max.} 482 \text{ nm}$ absorbierte. GRACE und SYMONS (1959) erhielten aus 1-Phenyl-1.1-dimethylcarbinol und ebenso aus 1-Methylstyrol in Schwefelsäure-Eisessiglösung ein Carbonium-Ion, das auch bei 480 nm absorbierte.

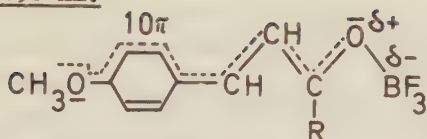


Absorptionsmaxima in diesem Bereich sind daher nicht unbedingt ein Hinweis auf ein Dikation, sondern weisen durch ihre Tieffarbigkeit bei geringer Ausdehnung des chromophoren Systems eher auf einen Polymethin-Zustand als Ursache der Farbigkeit hin (DAEHNE, LEUPOLD 1966a/1966b). Hier handelt es sich um eine ungeradzahlige Kette sp^2 -hybridisierter Atome, die bei maximalem Bindungsausgleich und alternierender π -Elektronendichte ($n \pm 1$) π -Elektronen enthalten (n = Anzahl der Atome).



Ein $9n$, 10π -Elektronensystem liegt z.B. im Reaktionsprodukt 4-Methoxyzimtsäure oder 4.4'-Dimethoxybenzalacetophenon und Bortrifluorid vor. Die so erhaltenen Polymethinoxonole absorbieren in BF_3 /Anisollösung bei $\lambda_{\max.} 492 \text{ nm}$; auch 4-Methoxyacetophenon reagiert mit BF_3 /Anisollösung, bildet ein Polymethin-oxonol ($7n$, 8π -Elektronensystem) und absorbiert bei

λ 498 nm.

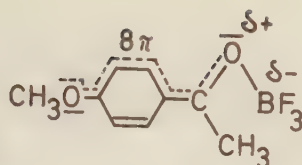


R = OH

λ 492 nm

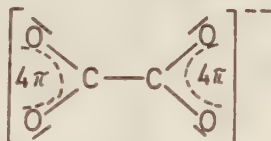
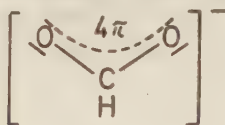
R = C₆H₄OCH₃

λ 492 nm

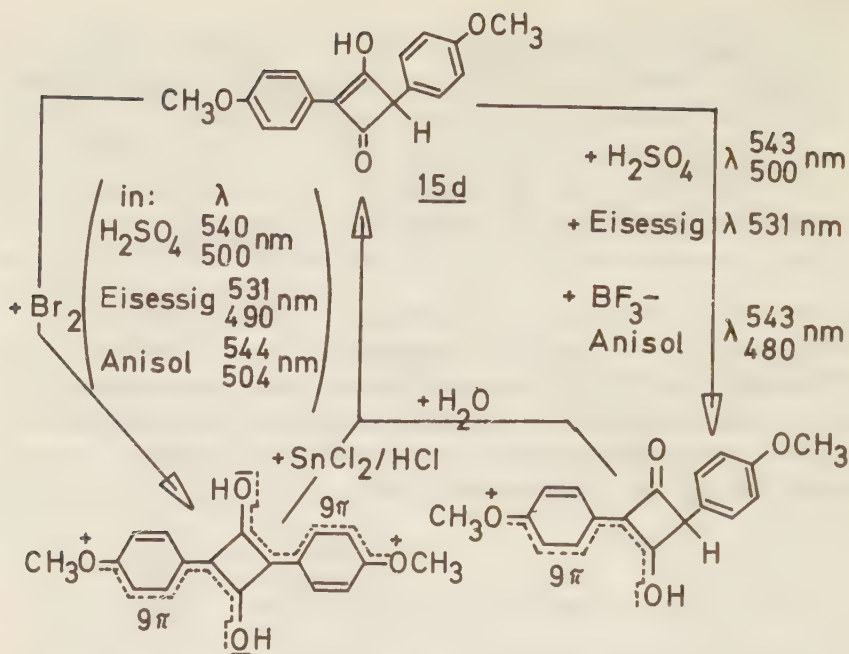


λ 498 nm

Die Farbigkeit organischer Verbindungen erklären DAEHNE und LEUPOLD (1966b) mit dem Kopplungsprinzip, wobei zwei oder mehr Polymethinstrukturelemente über π -Bindungen miteinander in Wechselwirkung treten. Ein Beispiel für ein Monomethin-oxonol ist das Formiat-Anion, zwei gekoppelte Formiat-Anionen enthält das Oxalat-Dianion.



Diese gekoppelten Monomethin-oxonole sind gleichzeitig Beispiel für einen H-Chromophor (H-förmige Verknüpfung konjugierter Systeme). Derartige H-Chromophore absorbieren im Vergleich zu den über zwei π -Bindungen gekoppelten Polymethinen kürzerwellig und "experimentell findet man eine weitgehende Uebereinstimmung mit der Lichtabsorption der ungekoppelten Polymethine" (Beispiel Trimethincyanine bei DAEHNE, LEUPOLD 1966b). Diese Beobachtungen an H-Chromophoren, der Verknüpfung zweier Polymethin-Ketten über eine π -Bindung ohne Kopplungseffekt, scheinen auch für farbige Systeme der Hydroxycyclobutenone und -cyclobutendione zuzutreffen. 15d bildet farbige Lösungen in Reagenzien, die eine Polarisierung der Cyclobutenon-Gruppe verursachen, die beobachteten Absorptionsbanden im Elektronenspektrum lassen sich mit denen des von FARNUM, WEBSTER und WOLF (1968) kürzlich erhaltenen Oxidationsproduktes aus 15d vergleichen und scheinen die Identität der absorbierenden Polymethin-Systeme zu beweisen.

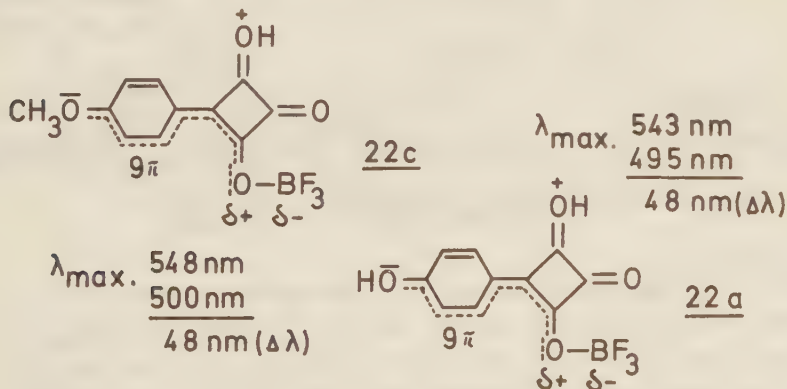


Man darf sicher annehmen, daß bei unseren Experimenten durch Polarisierung der Cyclobutenon-Gruppe mit BF_3 aus **15d** ein Polymethin-Radikal, für $\text{X}=\text{H}^+$ ein Polymethin-Radikal-Kation ($8n$, 9π -Elektronensystem) entstand (ein Polymethin-Strukturelement mit gerader Anzahl sp^2 -hybridisierter Kettenatome und ungerader ($n \pm 1$) π -Elektronenzahl bezeichnen DAHNE und LEUPOLD (1966a/1966b) als Polymethin-Radikal), während das von FARNUM, WEBSTER und WOLF (1968) durch Oxidation mit Brom aus **15d** synthetisierte farbige Hydroxycyclobutenon als H-Chromophor aus zwei gekoppelten Polymethin-Radikal-Kationen ohne Kopplungseffekt aufzufassen ist. Diese Annahme erklärt die identischen Absorptionsmaxima, sowie die Differenz zwischen Hauptbande und Schulter von 40 nm, wie sie beide farbigen Reaktionsprodukte zeigen.

Die beiden 4-Methoxyphenylgruppen treten über den Vierring nicht miteinander in Wechselwirkung, das Cyclobuten-dylium-Kation verhindert eine derartige Konjugation.

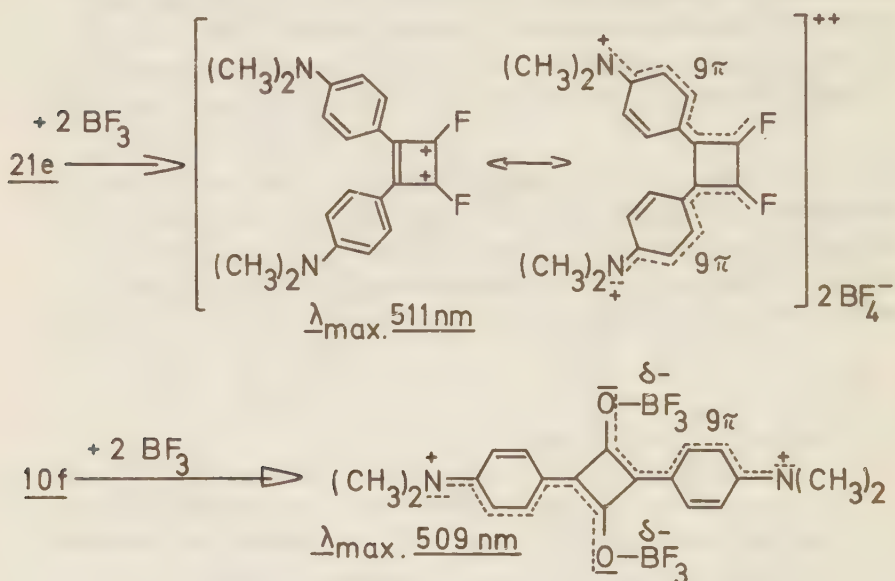
Parallelen hierzu finden sich in der Chemie des Cyclopropenyl-Kations (BRESLOW 1957; BRESLOW, CHANG 1961; BRESLOW, CHANG et.al. 1962), das durch Propylgruppen besser stabilisiert wird als durch Elektronendonatoren wie z.B. Phenyl- oder 4-Methoxyphenylringe. Diese destabilisieren das nach HUECKEL aromatische 2π -Elektronensystem und verhindern im Falle der Dreiringanaloga der Triphenylmethan-Farbstoffe Benzaurin und Malachitgrün (BROSER, BROCKT 1967) und 10h eine Konjugation über den Cycloalken-Ring und u.a. die Bildung des Phenylonen 31 der Quadratsäure (vergl. Kap. 5.2.).

In diese Deutung der Meßergebnisse fügen sich unsere Beobachtungen an hydroxy- und methoxyphenylsubstituierten Hydroxycyclobutendion-Derivaten zwanglos ein, die in BF_3 /Anisollösung ebenfalls Absorptionsmaxima, vergleichbar mit denen von 10h und 15d zeigen.

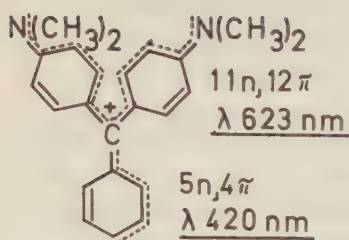


Daß es sich bei den farbigen Lösungen von 15d in 96 proz. Schwefelsäure, Eisessiglösung oder BF_3 /Anisollösung nicht um das Oxidationsprodukt handelt, wies die Hydrolyse mit Eis und Aufarbeitung der Reaktionsprodukte nach. Es konnte nur die farblose Ausgangsverbindung 15d und kein Nebenprodukt dünnschichtchromatographisch nachgewiesen werden. Die Verbindungen 22a und 22c und deren Farbigkeit in BF_3 /Anisollösung stützen unsere Annahme.

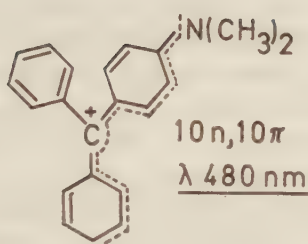
Auf gleiche Art lassen sich die identischen Absorptionsmaxima des 1.2-Bis-(4-N.N-dimethylaminophenyl)-3.3.4.4.-tetrafluorcyclobutens (21e) und des von SPRENGER und ZIEGENBEIN (1966/1968) beschriebenen Cyclobuten-dylium-Farbstoffs 10f in BF_3 /Anisollösung verstehen (8n, 9π -Elektronensystem).



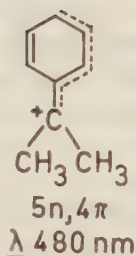
Die bei Kationbildung nahezu identischen Absorptionsmaxima der Verbindung 23d (in 96 proz. Schwefelsäure $\lambda_{\text{max.}}$ 482 nm) und 15g (in 96 proz. Schwefelsäure $\lambda_{\text{max.}}$ 487 nm) und die Formulierung ihrer chromophoren Systeme als Polymethin-Radikal-Kation (H-Chromophor mit 10n, 9π -Elektronensystem) oder Cyclobutenylium-Kation (Polymethin-Kation mit 11n, 10π -Elektronensystem) weisen darauf hin, daß substituierte Cyclobuten- oder auch Hydroxycyclobutenon-Derivate als Monokation im energiereichen Polymethin-Zustand, als Dikation im energiereicheren Zustand des H-Chromophors vorliegen (Polymethin-Radikal-Kation). Nur ein Cyclobutenylium-Kation leitet den π -Elektronenstrom vom Substituenten in 1-Stellung am Cyclobutenring über den Cyclobutenring zum



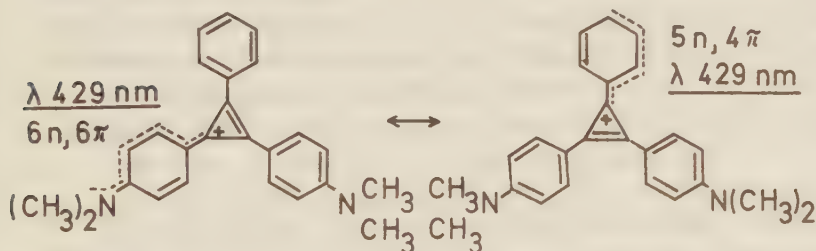
Polymethin-Kation
des Malachitgrüns



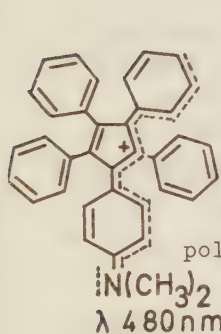
polyenartiges Kation
des N.N-Dimethyl-
fuchsonimins



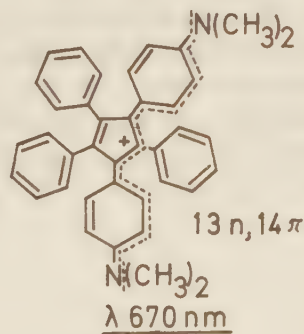
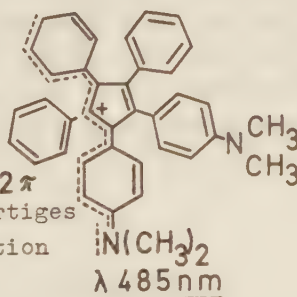
Polymethin-
Kation



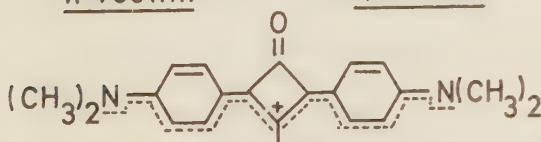
polyenartiges Kation
substituierter Triphenyl-cyclopropenyl-Kationen



polyenartiges
Kation



Polymethin-
Kation der
substituierten
Pentaphenyl-cyclopenta-
dienyl-Kationen



Polymethin-Kation
des substituierten
1.3-Diphenyl-2-hydroxy-
cyclobutenons

Substituenten in 3-Stellung weiter, wie es die Beispiele aus den Arbeiten von TREIBS und JACOB (1965/ 1966/ 1968), SPRENGER und ZIEGENBEIN (1966/ 1967/ 1968) und FARNUM, WEBSTER und WOLF (1968) zeigen, obgleich die Autoren ihre Verbindungen vielfach als Cyclobuten-diylium-Kationen auffassen und formulieren.

Das Phenylloge 31 der Quadratsäure konnten wir weder durch Komplexbildung mit BF_3 , noch durch Dehydratisierung oder Oxidation aus den entsprechenden Ausgangsverbindungen isolieren, da der Polymethinzustand eines Cyclobutenylium-Kations ($13n$, 14π -Elektronensystem) die energieärmste Form dieser Verbindungen darstellt. Ein H-Chromophor aus zwei Polymethin-Radikal-Kationen ($12n$, 13π -Elektronensystem), - 31 würde als Dikation diesen Chromophor ausbilden - ebenso wie zwei gekreuzte Polymethin-Systeme - infolge der gemeinsamen Cyclobutendoppelbindung als polyenartiges Radikal-Kation ($13n$, 13π -Elektronensystem) vorliegend - stellen energiereiche Formen dar. Sie dürften sich leicht unter Bildung eines Cyclobutenylium-Kations oder durch Reaktion mit nukleophilen Verbindungen stabilisieren. In beiden Fällen scheitert die Bildung des Phenyllogen 31.

Die Absorptionsmaxima der in unserem Arbeitskreis erhaltenen Triphenylmethyl-Analoga, bei denen das zentrale Kohlenstoffatom durch den Dreiring (BROSER, BROCKT 1967) bzw. Fünfring (BROSER, KURRECK, SIEGLE 1967) ersetzt wurde, ordnen sich in diese Betrachtungsweise ein und sind auf Seite 99 abgebildet.

6. B e s c h r e i b u n g d e r V e r s u c h e

6.1. Halogenierte Phenyläther und deren metallorganische Verbindungen

4-Methoxymethyl-4-bromphenyläther

173.0 g (1.0 Mol) 4-Bromphenol werden in 700 ml absol. Aether gelöst und unter Eiskühlung, N_2 -Atmosphäre und kräftigem Rühren mit 700 ml (1.0 Mol) n-Butyllithiumlösung in Aether langsam versetzt, wobei nach Zugabe von 300 ml das Phenolat ausfällt. Nun wird die Reaktionslösung zum Sieden am Rückfluß erhitzt und mit 107.0 g (1.33 Mol) Monochlordimethyläther in 150 ml absol. Aether versetzt. Nach einstündiger Zugabe wird weitere 30 Min. zum Sieden erhitzt. Hydrolyse mit Eiswasser, zweimaliges Waschen der Aetherextrakte mit 10 proz. NaOH und Wasser ergeben nach Trocknen mit Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels eine gelbe Flüssigkeit.

Die Rektifikation über eine Ringspaltkolonne nach JANTZEN lieferte folgende Fraktionen:

A) Sdp. ₁₄	20°C	Ausb.:	2.4 g	n-Octan	n_D^{20}	1.3981
B) Sdp. ₁₂	115°C	Ausb.:	196.0 g (905 mmol)		n_D^{20}	1.5409
$C_8H_9BrO_2$ (217.1) 4-Methoxymethyl-4-bromphenyläther						
Ber. C		44.26	H	4.18	Br	36.82
Gef. C		44.34	H	4.29	Br	36.50
$\tilde{\nu}_{IR(fl.)}$ max.	2930, 2860, 2700, 1590, 1485, 1235, 1200, 1155, 1080, 1000, 926, 827 cm^{-1}					
C) Sdp. ₁₂	150°C	Ausb.:	15.0 g		n_D^{20}	1.5306

Triphenylmethyl-4-bromphenyläther

66.5 g (384 mmol) 4-Bromphenol werden in 200 ml absol. Benzol gelöst und mit 39.5 g (390 mmol) absol Triäthylamin versetzt. Zu dieser Mischung wird im Rundkolben mit $CaCl_2$ -Trockenrohr unter ständigem Umschütteln eine Lösung von 107 g

(384 mMol) Triphenylchlormethan, in 300 ml absol. Benzol gelöst, portionsweise vorsichtig zugesetzt, wobei man die exotherme Reaktion vor erneuter Zugabe abklingen läßt. Nach beendeter Zugabe läßt man langsam abkühlen, nach ca. 30 Min. wird mit Eiswasser gekühlt.

Das Triäthylammoniumchlorid wird abgesaugt und das Lösungsmittel durch Destillation, der Rest im Vacuum, entfernt. Das resultierende Oel wird mit wenig Benzol verrieben, wobei nach Abkühlung Kristallisation erfolgt. Umkristallisieren aus absol. Benzol liefert farblose Kristalle.

Ausbeute: 125.0 g (301 mMol) = 78 % d.Th.

C₂₅H₁₉BrO (415.3) Schmp. 130/31°C

Ber. C 72.28 H 4.61 Br 19.25

Gef. C 72.28 H 4.51 Br 19.01 ; 19.19

$\tilde{\nu}$ IR(KBr) max. 3080, 1600, 1490, 1455, 1240 980, 833, 758, 700 cm⁻¹

[2-Tetrahydropyranyl]-4-chlorphenyläther

210.3 g (2.5 Mol) 3.4-Dihydro-2H-pyran und 4 Tropfen konz. Salzsäure werden unter starkem Rühren mit 192.8 g (1.5 Mol) 4-Chlorphenol, das sich unter Erwärmen der Lösung schnell auflöst, portionsweise versetzt. Man kühle mit Eiswasser und lasse die Lösung 2 Stunden reagieren. Anschließend wird mit 10 proz. Natronlauge gewaschen, um den Katalysator und nicht umgesetztes 4-Chlorphenol zu entfernen. Die organische Phase wird durch Ausschütteln mit Aether gesammelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel und überschüssiges 3.4-Dihydro-2H-pyran im Rotationsverdampfer entfernt. Destillation und anschließendes Aufbewahren im Kühlschrank liefert farblose Kristalle. Umkristallisation kann aus Aethanol erfolgen.

Ausbeute: 176.4 g (830 mMol) = 56 % d. Th.

C₁₁H₁₂ClO (212.7) Schmp. 46/46.5°C Sdp.₁₅ 114.5°C

Ber. C 62.12 H 6.16 Cl 16.67

Gef. C 62.17 H 6.15 Cl 16.68

$\bar{\nu}$ IR(KBr) 2920, 1600, 1490, 1240, 1120, 1040, 965, 922,
max. 823 cm^{-1}

Aethyl-lithium

10.5 g (1.58 G-Atom) Lithiummetall werden einem trockenen Stickstoffstrom entgegen in 150 ml absol. Aether geschnitzelt und zum Start der Reaktion mit ca. 1 ml Aethylbromid versetzt. Der Beginn der Reaktion wird durch blanke Metallschnitzel angezeigt. Hiernach wird unter Kühlung mit festem CO_2 in Methanol auf eine Innentemperatur von -5°C bis -10°C eine Lösung von 75.7 g (700 mMol) Aethylbromid (52 ml) in 70 ml absol. Aether tropfenweise zugegeben. Die Reaktion ist beendet, wenn nach Zugabe des Aethylbromids (1 Std.) die Oberfläche des Lithiummetalls stumpf wird und grau erscheint. Die Titration der so bereiteten Lösung ergab:

490 mMol Gesamtalkali = 70 % Umsetzung
160 mMol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OLi}$
330 mMol Aethylolithium in 500 ml absol. Aether
= 47 % d.Th.

n-Butyllithium

Die Herstellung von n-Butyl-lithium erfolgt in gleicher Weise wie beim Aethylolithium beschrieben, indem 50 g (7.2 G-Atom) Lithiummetall in 300 ml absol Aether eingetragen und innerhalb von 60 Min. unter starker Kühlung (Badtemperatur -50°C ; Innentemp. -5°C bis -10°C) 518 g (3.0 Mol) n-Butylbromid (400 ml) in 700 ml absol. Aether zugetropft werden. Nach beendeter Reaktion läßt man den Kolbeninhalt sich langsam auf $+5^\circ\text{C}$ erwärmen und dekantiert unter N_2 -Atmosphäre und durch Glaswolle in einen Vorratsbehälter vom verbleibenden Lithium ab.

Die Titration erfolgt mit 1 n Salzsäure und ergibt:

2560 mMol Gesamtalkali = 85.5 % d. Th.
170 mMol Lithiumalkoholat
2390 mMol n-Butyllithium

Nach 5 Monaten Aufbewahrung bei -15°C resultieren

535 mMol Lithiumalkoholat und
2170 mMol n-Butyllithium infolge Aetherspaltung.

Phenyl-lithium

25g (3.8 G-Atom) Lithiummetall werden unter Stickstoff-Einleitung in 200 ml absol. Aether geschnitzelt und eine Mischung von 236 g (1.5 Mol) Brombenzol in 700 ml absol. Aether so rasch zugetropft, daß die Reaktion nicht zu stürmisch am Rückfluß siedet. Nach vollständiger Zugabe wird die Lösung noch 30 Min. gerührt, bis die Reaktion abgeklungen ist.

Ausbeute: 1.38 Mol Gesamtalkali = 92 % d. Th.

4-Lithium-phenoxyllithium

[1] 15.1 g (87 mMol) 4-Bromphenol werden in 100 ml absol. Aether gelöst und unter Stickstoff mit 87 mMol Aethylolithium zum 4-Brom-lithiumphenolat umgesetzt.

Die so bereitete Phenolat-Lösung wird mit 160 mMol (105 mMol) Aethylolithium bei Raumtemperatur versetzt und 60 Min. lang gerührt (A). 50 ml von insgesamt 500 ml Aetherlösung werden mit festem CO_2 /Aether zur Carbonsäure umgesetzt. Die verbleibende Reaktionslösung wird nun erhitzt und nach 30 Min. (B) und 60 Min. (C) Proben entnommen und zur Carbonsäure umgesetzt.

Ausbeute: (A) keine Hydroxybenzoesäure
(B) A + 30 Min. Erhitzen = 4 g (29 mMol) = 33.4 %
4-Hydroxybenzoesäure
(C) A + 60 Min. Erhitzen = 9 g (65 mMol) = 75 %
4-Hydroxybenzoesäure

[2] 151 g (870 mMol) 4-Bromphenol in 800 ml absol. Aether gelöst werden unter Stickstoff zu 1.9 Mol n-Butyllithium in absol. Aether bei Raumtemperatur zugegeben. Nach beendeter Zugabe erhitzt man die Lösung 90 Min. zum Sieden am Rückfluß und setze einen aliquoten Teil der Lösung mit CO_2 /Aether zur Carbonsäure um.

Ausbeute: 452 mMol 4-Hydroxybenzoesäure = 52 % d.Th.

4-Methoxymethyloxyphenyl-lithium

Zu 250 ml (500 mMol) n-Butyllithium in absol. Aether werden unter kräftigem Rühren und Stickstoffeinleitung 107.7 g (495 mMol) Methoxymethyl-4-bromphenyläther in 300 ml absol. Aether so zugesetzt, daß die sich erwärmende Lösung nicht zum Sieden am Rückfluß gelangt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionslösung 60 Min. bei Raumtemperatur gerührt, ein aliquoter Teil der Lösung entnommen und zur Carbonsäure umgesetzt (A). Danach wird die Reaktionslösung erhitzt, nach 30 Min. (B) und 60 Min. (C) werden Proben entnommen und zur Carbonsäure umgesetzt.

Ausbeuten: (A) 248 mMol 4-Hydroxybenzoesäure = 50 % d.Th.

(B) 193 mMol 4-Hydroxybenzoesäure = 39 % d.Th.

(C) 168 mMol 4-Hydroxybenzoesäure = 34 % d.Th.

Nach Beobachtungen an Umsetzungen mit dieser Aryllithium-Lösung dürften die Ausbeuten an metallorganischer Verbindung zwischen 57% - 68% d. Th. betragen.

4-[N.N-Dimethylamino]-phenyllithium

Die Herstellung erfolgt analog zu Phenyllithium, indem 2.07 g (0.3 G-Atom) Lithium in 150 ml absol. Aether geschnitzelt mit einer Lösung von 28 g (140 mMol) 4-Brom-N.N-dimethylanilin in 50 ml absol. Aether versetzt und durch Zutropfen am Sieden gehalten werden. Nach beendeter Zugabe erhitzt man weitere 30 Min. und dekantiert danach vom Lithiummetall ab.

Ausbeute: 138 mMol in 220 ml = 98 % d. Th.

4-Methoxyphenyl-MgBr

Zu 17.0 g (0.7 G-Atom) Magnesium-Spänen werden 200 ml absol. Aether gegeben. Das Magnesium wird unter Stickstoff mit einigen Tropfen Methyljodid aktiviert, unter Erhitzen des Aethers zum Sieden am Rückfluß wird langsam eine Lösung von 56.4 g (300 mMol) 4-Bromanisol in 230 ml absol. Aether über

ein Dosiergerät zur konstanten Flüssigkeitszugabe innerhalb von 4 Stunden zugetropft (schnelleres Arbeiten erhöht die Ausbeute an 4.4'-Dianisyl) und nach beendeter Zugabe die Lösung weitere 2 Stunden am Rückfluß gekocht.

10 ml der Lösung werden zur Ausbeutebestimmung hydrolysiert und mit 1 n Salzsäure titriert.

Ausbeute: 284 mMol aktive Grignard-Verbindung = 94 % d.Th.

6.2. Bildung substituierter Cyclobuten-Derivate

6.2.1. Reaktionen mit 1.2-Dichlor-tetrafluorcyclobuten (11b)

1-Aethoxy-2-chlor-3.3.4.4-tetrafluorcyclobuten-(1) (11e)

97.7 g (500 mMol) 1.2-Dichlortetrafluorcyclobuten (11b) werden mit 100 ml absol. Aethanol vermischt und unter Rühren im Eisbad auf 0°C gekühlt.

Tropfenweise Zugabe von 28 g (500 mMol) Kaliumhydroxid in 250 ml Aethanol führt zur Ausfällung von KCl. Nach 2,5 Stunden ist die Zugabe beendet. Danach wird eine weitere Stunde bei Eiskühlung gerührt, die Reaktionslösung in 2.5 Liter Wasser gegossen und mit 1000 ml Aether portionsweise extrahiert. Trocknen des Lösungsmittels mit Natriumsulfat und Einengen am Rotationsverdampfer liefert eine farblose Flüssigkeit, die destilliert wird.

Ausbeute: 65 g (318 mMol) = 64 % d. Th.

$C_6H_5ClF_4O$ (204.6) Sdp. 134°C n_D^{20} 1.3827

1.3.3-Triäthoxy-2-chlor-4.4-difluorcyclobuten-(1) (11f)

17 g (835 mMol) 11e werden in 50 ml Aethanol gelöst und unter starkem Rühren und Erhitzen zum Sieden am Rückfluß mit 9.4 g (167 mMol) in 100 ml Aethanol gelöstem Kaliumhydroxid versetzt. Nach beendeter Zugabe erhitzt man eine weitere Stunde und entferne anschließend den größten Teil

des Alkohols im Vacuum. Die verbleibende Mischung wird in Wasser gegossen und mit Aether mehrmals extrahiert.

Vacuum-Destillation der neutralen, getrockneten Aetherextrakte ergab nach Entfernen des Lösungsmittels folgende

Ausbeute: 13 g (51 mMol) = 61 % d. Th.

$C_{10}H_5ClF_2O_3$ (256.7) Sdp.₁₅ 109°C n_D^{20} 1.4295

$\tilde{\nu}$ IR(fl.) 2930, 2860, 2840, 1675, 1480, 1340, 1255, 1080,
max. 1030, 930, 877 cm^{-1}

1-(4-Methoxyphenyl)-2-chlor-3.3.4.4-tetrafluorocyclobuten-1 (21a)

A) aus 11e

20.45 g (100 mMol) 11e werden unter Stickstoff und Rühren in 200 ml absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit 264 mMol Grignard-Lösung aus Methyl-4-bromphenyläther in absol. Aether versetzt. Gleichzeitig mit der Zugabe der Lösung wird der Aether aus der Reaktionsmischung abdestilliert, bei einer Destillationstemperatur von 55°C der verwendete Kolonnenkopf auf vollständigen Rücklauf eingestellt und weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Hydrolyse der Reaktionslösung mit Eiswasser, Ansäuern auf pH 5, Extraktion mit Aether und Waschen der Extrakte mit Wasser lieferte eine dunkelgelbe Lösung, die mit Natriumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Aethers mit Hilfe einer Mikrodestillationsapparatur nach COOPER-FASCE im Vacuum destilliert wurde, was folgende Fraktionen ergab:

- | | | | | |
|----|--------------------|---------|--------------------------|-------------------|
| 1) | Sdp. ₁₂ | 25-32°C | Ausb.: 4.4 g (21.5 mMol) | <u>11e</u> |
| 2) | Sdp. ₁₂ | 45°C | Ausb.: 7.8 g (72.0 mMol) | Anisol |
| | | | | n_D^{20} 1.5173 |
| 3) | Sdp. ₁₂ | 123°C | Ausb.: 9.2 g (35 mMol) | <u>21a</u> |
| | Schmp. | 38°C | = 44.5 % d. Th. | |

λ_{max} 290.5 nm (1.460):, 223 nm (690) in Aethanol

$\tilde{\nu}$ IR(KBr) 3000, 2945, 2925, 2830, 1640, 1610, 1515, 1350-
max 1240, 1185, 1130-1080, 1030, 860, 840 cm^{-1}

$C_{11}H_7ClF_4O$ (266.6)

Ber. C	49.60	H	2.65	Cl	13.32	CH_3O	11.60
Gef. C	50.10	H	2.77	Cl	13.48	CH_3O	10.83

b) aus 11b:

Aus 1.8 Mol Grignard-Verbindung (hergestellt durch Reaktion mit 374 g (2.0 Mol) Methyl-4-bromphenyläther (255 ml) in 750 ml absol. Aether) wird der Aether als Lösungsmittel abdestilliert und durch THF als Lösungsmittel ersetzt (500 ml). Zu der nun bei 60°C siedenden Grignard-Lösung werden 196 g (1.0 Mol) 11b, in 200 ml absol. Tetrahydrofuran gelöst, zugesetzt und nach beendeter Zugabe weitere 5 Stunden am Sieden gehalten. Die Reaktionslösung wird anschließend mit verd. Salzsäure/Eis hydrolysiert, mit Aether extrahiert, (die Aetherphasen werden mit Wasser, $NaHCO_3$ -Lösung und Wasser säurefrei gewaschen) mit $CaCl_2$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vacuum eingeengt. Lösen des resultierenden Oels in Methanol verursacht Ausfällung von 51.5 g (240 mMol) 4.4'-Dianisyl. Einengen des Filtrats und Destillation im Vacuum lieferte:

- 1) Sdp.₁₂ 46°C Ausb.: 35 g (325 mMol) Anisol
- 2) Sdp.₁₂ 105°C Ausb.: 3 g (16 mMol) 4-Bromanisol
- 3) Sdp.₁₀ 125°C Ausb.: 20 g (75 mMol) 21a
Schmp. 40°C = 7.5 % d. Th.

$C_{11}H_7ClF_4O$ (267.1)

Ber. C	49.60	H	2.65	Cl	13.32	CH_3O	11.60
Gef. C	49.88	H	2.71	Cl	13.42	CH_3O	10.25

$\nu_{\text{max}}^{\text{IR(KBr)}}$ 3000, 2900, 2800, 1635, 1600, 1505, 1340-1240, 1130-1080, 1030, 855, 835 cm^{-1}

- 4) Rückstand: Ausb.: 170 g dunkelrotes, fluorhaltiges Oel, spaltet HF ab. Hydrolyse mit HBr/Eisessigsäurelösung ergibt 150 g eines dunkelgrünen Pulvers, das nicht identifiziert wurde.

1-(4-Trimethylsiloxyphenyl)-2.4.4-triäthoxy-3.3-difluor-cyclobuten-(1) (11i)

Zu einer Grignard-Lösung in THF (hergestellt aus 9 g Mg-

Spänen, aktiviert durch Methyljodid und Zugabe von 86.3 g (352) mMol) 4-Brom-1-phenoxytrimethylsilan in insgesamt 300 ml THF unter Sieden am Rückfluß) werden 39.2 g (152 mMol) 1lf zugesetzt und die Reaktionsmischung 8 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Hydrolyse durch Ammoniumchlorid/Eislösung, Ansäuern der alkalischen Lösung, Extrahieren mit Aether, Waschen und Trocknen der Aetherextrakte mit Natriumsulfat und Einengen des Lösungsmittels führte zu einem gelbbraunen Oel, das destilliert wurde und folgende Fraktionen ergab:

- 1) Sdp.₅ 40/41°C Ausb.: 14.7 g (89 mMol) Phenoxytrimethylsilan
C₉H₁₄OSi (166.3)
- 2) Sdp.₅ 75°C Ausb.: 10.0 g (39 mMol) 1lf
- 3) Sdp.₅ 78/80°C Ausb.: 31.2 g Gemisch 1lf + 1li
- 4) Sdp.₅ 97/104°C Ausb.: 10.5 g (60 mMol) 4-Trimethylsilylphenol

Hydrolyse der Fraktion 3) ergab Quadratsäure (3c) und 1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxycyclobutendion (22a), aus deren Verhältnis hervorging, daß 3) aus 74 mMol 1lf und 32 mMol 1li bestand.

1-(4-Methoxyphenyl)-2-äthoxy-3.3.4.4-tetrafluorcyclobuten (21h)

A) aus 21a:

13.3 g (50 mMol) 21a werden in 150 ml absol. Aethanol gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 2.8 g (50 mMol) Kaliumhydroxid in 65 ml Aethanol tropfenweise versetzt. Es scheidet sich sofort KCl ab. Nach einer Stunde wird die Reaktion unterbrochen, Wasser zugegeben und Aethanol im Vacuum entfernt. Extraktion mit Aether, Trocknen und Einengen der Aetherextrakte ergab ein Oel, das gekühlt und mit Aethanol verrieben zu kristallisieren begann. Umkristallisation aus Alkohol ergab farblose Kristalle.

Ausbeute: 9 g (32.6 mMol) = 65 % d. Th.

C₁₃H₁₂O₂ (276.2)

Ber. C 56.52 H 4.36

Gef. C 56.92 H 4.72

B) aus 21b:

12.5 g (50 mMol) 21b werden in 150 ml Aethanol gelöst und unter Eiskühlung und kräftigem Rühren mit 2.8 g (50 mMol) Kaliumhydroxid in 65 ml Aethanol tropfenweise versetzt. Nach einer Stunde wird die Reaktion unterbrochen, mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das erhaltene Oel kristallisiert nach längerer Kühlung. Umkristallisation erfolgt aus Aethanol.

Ausbeute: 10.3 g (37 mMol) = 75 % d. Th.

$C_{13}H_{12}O_2$ (276.2) Schmp. 53°C

Ber. C 56.52 H 4.36

Gef. C 56.60 H 4.35

$\tilde{\nu}_{\text{IR(KBr) max.}}$ 2950, 2900, 2860, 2700, 1680, 1600, 1510, 1410, 1390, 1250, 1235, 1180, 1090, 1035, 985, 893, 850, 827 cm^{-1}

$\lambda_{\text{max.}}$ 273 nm (1.598); 212 nm (882) in Aethanol.

1-(4-Methoxyphenyl)-2.4.4-triäthoxy-3.3-difluorcyclobuten (11m)

8 g (29 mMol) Cyclobuten 21h werden in 100 ml Aethanol gelöst und mit 7.5 g (134 mMol) Kaliumhydroxid, gelöst in 150 ml Aethanol, in der Siedehitze umgesetzt. Nach beendetem Zutropfen der Cyclobutenlösung wird die Reaktionsmischung noch zwei Stunden erhitzt. Titration von 10 ml der Reaktionslösung ergab einen Ueberschuß an KOH der Lösung von 73 mMol oder einen Verbrauch an Kaliumhydroxid von 61 mMol auf 29 mMol 21h. Einengen der Aethanollösung, Waschen mit Wasser, Extraktion mit Aether, Waschen, Trocknen und Einengen dieser Extrakte im Vacuum ergab ein gelbes Oel. 7.5 g (22.8 mMol) = 79 % d.Th. Rohprodukt wurden der Rektifikation über einen Mikrodestillationsapparat nach COOPER-FASCE unterworfen.

Ausbeute: 6.3 g (19.2 mMol) = 66.3 % d. Th.

Sdp.₁₁ 189°C Schmp. 46.5°C (aus Methanol)

$C_{17}H_{22}F_2O_4$ (328.4)

Ber. C 62.18 H 6.75 F 11.57

Gef. C 61.60 H 6.98 F 11.68

$\tilde{\nu}_{\text{IR(fl) max.}}$ 2940, 2900, 2880, 1680, 1600, 1510, 1385, 1365,
1260, 1180, 1030-1100, 900, 840 cm^{-1}

6.2.2. Reaktionen mit Perfluorcyclobuten (11a)

1-(4-Methoxyphenyl)-2.3.3.4.4-pentafluorcyclobuten-(1) (21b)

910 mMol Grignard-Lösung (aus 191 g (1.02 Mol) 4-Bromanisol (130 ml) in 370 ml absol Aether) werden im Eisbad gekühlt. Als Rückflußkühler dient ein Trockeneiskühler (Kühlfinger mit festem CO_2 gefüllt).

100 g (618 mMol) 11a werden in eine auf -20°C gekühlte Waschflasche gefüllt, durch die - mit dem Reaktionskolben verbunden - ein trockner N_2 -Strom fließt und so Perfluorcyclobuten in die gut gerührte Grignard-Lösung eingeleitet wird. Nach beendeter Reaktion lasse man die Lösung sich langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Hydrolyse mit verd. Salzsäure/Eis, Ausäthern der wässrigen Phase und Waschen der Aetherextrakte mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung ergibt nach Einengen des Lösungsmittels ein Öl. Die Rektifikation in der Ringspaltkolonne nach JANTZEN ergab folgende Fraktionen:

- 1) Sdp.₁₂ 45°C Ausb.: 41.2 g (380 mMol) Anisol
- 2) Sdp.₁₂ 95-105°C " : 1.5 g (8 mMol) 4-Bromanisol
- 3) Sdp.₁₂ 106-106.5°C " : 58.5 g (233 mMol) 21b
Schmp. 36°C = 37.5 % d. Th.

$\text{C}_{11}\text{H}_7\text{F}_5\text{O}$ (250.2)

Ber. C 52.80 H 2.82 F 38.0

Gef. C 52.77 H 3.10 F 37.3

$\lambda_{\text{max.}}$ 272 nm (1.275); 216 nm (705) in Aethanol

$\tilde{\nu}_{\text{IR(KBr) max.}}$ 2990, 2840, 2800, 2720, 1710, 1610, 1515, 1400,
1343-1300, 1265, 1182, 1110-1090, 1030, 960,
860, 835 cm^{-1}

- 4) Rückstand: enthielt neben 4.4'-Dianisyl geringe Mengen einer farblosen Substanz, die nach dem IR-Spektrum hauptsächlich aus 21k bestand.

1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.4.4-tetrafluorcyclobuten-(1) (21d)

A) aus 11a durch 4-Lithiumphenoxyolithium:

500 mMol 4-Lithium-phenoxyolithium-Lösung in absol. Aether
Kühle man mittels CO₂/Methanol-Kühlbad auf -70°C und ver-
setze portionsweise unter Stickstoff und kräftigem Rühren
mit 32.4 g (200 mMol) 11a. Hierbei tritt Erwärmung bis auf
-50°C und Rotfärbung der Reaktionslösung ein. Die Reaktions-
lösung lasse man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und
gieße sie auf Eis/Salzsäure. Ausäthern, Waschen mit Wasser
und Trocknen der Aetherphasen mit Natriumsulfat liefert
nach Einengen des Lösungsmittels ein dunkelrotes Oel, das
nach längerer Kühlung teilweise kristallisiert. Waschen mit
Benzol oder Methylenchlorid liefert ein dunkelbraunes Pulver.
Umkristallisieren aus Benzol ergibt hellbraune Nadeln.

Ausbeute: 32 g (103 mMol) = 51 % d. Th.

C₁₆H₁₀F₄O₂ (310.2)

Ber. C 61.94 H 3.25

Gef. C 63.32 H 3.18 infolge Hydrolyse

$\lambda_{\text{max.}}$ 329 nm (24.378); 234 nm (19.303) in Aethanol

$\tilde{\nu}_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3450, 1615, 1530, 1515, 1380, 1335, 1275, 1183,
1130, 1093, 860, 845 cm⁻¹

nmr: δ = 7.76, 7.61, 7.13, 6.98 ppm (8 Phenylprotonen)
3.0 ppm (2 Hydroxylprotonen)

B) aus 11a durch 4-Lithiumphenoxyolithium im Ueberschuß:

In der eben beschriebenen Weise werden 300 mMol 4-Lithium-
phenoxyolithium mit 100 mMol Perfluorcyclobuten bei -70°C
umgesetzt. Die Reaktionslösung wird unter Rühren langsam
auf Raumtemperatur erwärmt, unter Sieden am Rückfluß mit
weiteren 270 mMol 4-Lithium-phenoxyolithium-Lösung versetzt
und im Anschluß hieran weitere 60 Min. erwärmt. Die Aufarbei-
tung wie oben führte nicht zur Tetraarylverbindung, sondern
zu einem roten Oel, das nach Behandeln mit Benzol 21d ergab.

Ausbeute: 31 g (98 mMol) = 65 % d. Th. 21d

40 g (425 mMol) Phenol durch Destillation
des Rückstandes

$C_{16}H_{10}F_4O_2$ (310.2) Schmp. 214°C
 Ber. C 61.94 H 3.25
 Gef. C 63.79 H 3.94 infolge Hydrolyse

C) aus 11a durch 4-Methoxymethyl-oxyphenyllithium über 21f:
 285 ml (412 mMol) n-Butyllithium in absol. Aether werden unter Stickstoff und starkem Rühren mit einer Lösung von 87.4 g (403 mMol) Methoxymethyl-4-bromphenyläther in 200 ml absol. Aether schnell versetzt, so daß die Reaktionslösung gerade zum Sieden am Rückfluß gelangt. Nach beendeter Zugabe wird weitere 60 Min. ohne Erhitzen gerührt und anschließend mit festem CO_2 /Methanol auf -70°C gekühlt.

Man bereitet eine Lösung aus 32.5 g (200 mMol) 11a in 40 ml absol. Aether von -20°C und gibt diese Mischung portionsweise einem N_2 -Strom entgegen der Aryllithium-Lösung zu. Nach beendeter Zugabe lasse man die gerührte Mischung sich auf Raumtemperatur erwärmen (3-4 Stunden). Hydrolyse durch Eiswasser, Ansäuern auf pH 5, Extraktion mit Aether, Waschen der Aetherphase und Trocknen mit Natriumsulfat liefert nach Einengen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer ein honigfarbendes Oel. Rektifikation mit der Ringspaltkolonne nach JANTZEN ergab folgende Fraktionen:

- 1) Sdp.₇₆₀ 100-105°C Ausb.: 8.7 g (63.5 mMol) n-Butylbromid
 n_D^{20} 1.4197
 - 2) Sdp.₇₆₀ 120-126°C Ausb.: 30 g (263 mMol) n-Octan
 n_D^{20} 1.3972
 - 3) Sdp.₃ 60-110°C Ausb.: 6.2 g (45 mMol) Methoxymethyl-phenyläther
 n_D^{20} 1.4964
 - 4) Sdp.₃ 110-140°C Ausb.: 2.0 g (7.2 mMol) 1-(4-Methoxy-methyloxyphenyl)-pentafluorocyclobuten
 n_D^{20} 1.5142
- $\tilde{\nu}_{IR(fl) max.}$ 2930, 1600, 1495, 1240, 1200, 1160, 1080, 1030-990, 755, 688 cm^{-1}
 $\tilde{\nu}_{IR(fl) max.}$ 2940, 1695($\nu_{C=C}$), 1600, 1490, 1420-1380, 1330, 1270-1230, 1200, 1160-1070, 1000-950, 875, 823 cm^{-1}

- 5) Rückstand: Ausb.: 46 g eines Oels
Auflösen in heißem Aethanol ergab nach Abkühlung ein
hellbraunes Pulver, mit vergleichbarem IR-Spektrum des
Oels.

$\tilde{\nu}_{\text{IR(fl) max.}}$ 2930, 1600, 1490, 1335, 1250, 1200, 1160, 1100, 990,
880-820 cm^{-1}

Hydrolyse einer Probe ergab ein Reaktionsprodukt, dem
nach der Elementaranalyse die Struktur eines 1.2-Bis-
(4-Hydroxymethoxyphenyl)-3.3.4.4-tetrafluorocyclobutens
zuzuordnen ist.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{F}_4\text{O}_4$ (370.3) Schmp. 216/18°C

Ber. C 58.60 H 3.80

Gef. C 58.80 H 3.68

$\lambda_{\text{max.}}$ 328.5 nm (21.534), 234 nm (18.200) in Aethanol

$\tilde{\nu}_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3280, 3030, 2880, 1600, 1585, 1435, 1370, 1325, 1290-
1230, 1175, 1130-1070, 855, 840 cm^{-1}

nmr: δ = 7.76, 7.63, 7.38, 7.13, 6.98 ppm (8 Phenyl-Protonen)
3.13 ppm (2 Hydroxyl-Protonen)

Die spektroskopischen Befunde deuten auf die Bildung von
21d über 21f als Zwischenstufe hin.

1-[2-(2-Tetrahydroxypyranloxy)-5-chlorphenyl]-2.3.3.4.4-
pentafluorocyclobuten-(1)

20.8 g (3.0-G-Atom) Lithiummetall werden einem trockenen
Stickstoffstrom entgegen in 100 ml absol. Aether geschnitten
und mit einigen Tropfen Methyljodid aktiviert. Unter kräf-
tigem Rühren und Erhitzen zum Sieden am Rückfluß werden 148 g
(700 mmol) (2-Tetrahydroxypyranl)-4-chlorphenyläther, ge-
löst in 3000 ml Absol. Aether, während einer Reaktionszeit
von 180 Min. hinzugegeben und weitere 60 Min. nach Zugabe
erhitzt. Die Reaktionsmischung wird nun durch Glaswolle vom
überschüssigen Lithium-Metall dekantiert.

Ausbeute: 250 mmol Aryllithium-Lösung = 36 % d. Th.

Auf -70°C gekühlt, wird diese Lösung unter Rühren mit 20.2 g

(125 mMol) 11a portionsweise versetzt. Nach Abschluß der Reaktion wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit Eiswasser hydrolysiert, angesäuert und mit Aether extrahiert. Waschen, Trocknen und Einengen der Aetherextrakte führt zu einem Oel, aus dem nach längerer Kühlung 49.8 g (234 mMol) (2-Tetrahydropyranyl-(-4-chlorphenyläther auskristallisieren und ein dunkelgelbes Oel zurückbleibt.

Fraktionierte Destillation ergab:

- 1) Sdp.₁₂ 120-130°C Pyranylphenyläther
 - 2) Sdp.₆ 137°C Ausbeute: 9 g (26.8 mMol) = 21 % d.Th.
 $C_{15}H_{12}ClF_5O_2$ (338.7)
- $\nu_{\text{IR(fl) max.}}$ 2900, 2830, 1700, 1590, 1490, 1325, 1235, 1200, 1120, 965, 922, 828 cm^{-1}

Das IR-Spektrum unterscheidet sich vom Disubstitutionsprodukt durch die $\nu_{C=C}$ -Absorptionsbande des Cyclobutenrings.

1.2-Bis-[2-(tetrahydropyranyl-)-5-chlorphenyl-]-3.3.4.4-tetrafluorocyclobuten-1) (21g)

437 ml (700 mMol) n-Butyllithium in absol. Aether werden unter Stickstoff und kräftigem Rühren zum Sieden am Rückfluß erhitzt und in der Siedehitze mit 148 g (700 mMol) in 200 ml absol. Aether gelöstem (2-Tetrahydropyranyl-)-4-chlorphenyläther rasch versetzt und 4 Stunden am Sieden gehalten.

Reaktion A)

100 ml der so erhaltenen Aryllithium-Lösung (87.3 mMol Gesamtalkali) werden rasch auf in Aether gelöstes Trockeneis gegossen und das Lithiumsalz der Carbonsäure ausgefällt. Einengen der Aetherlösung, Hydrolyse und Freisetzen der Carbonsäure durch 1 n Salzsäure ergibt ein dunkelbraunes Pulver. Umkristallisation aus Wasser und Reinigung mit Aktivkohle liefert farblose Nadeln.

Ausbeute: 3.4 g (19.7 mMol) = 22.6 % d. Th.

$C_7H_5ClO_3$	(172.6)	Schmp. 173.5°C
Ber. C	48.75	H 2.92 2-Hydroxy-5-chlor-
Gef. C	48.56	H 2.93 benzoessäure

Reaktion B)

690 ml (600 mMol Gesamtalkali) der erhaltenen Aryllithium-Lösung werden unter N_2 -Atmosphäre und kräftigem Rühren auf $-70^\circ C$ gekühlt und mit 16.2 g (100 mMol) lla portionsweise versetzt. Nach Hydrolyse, Extraktion, Trocknen und Einengen der Aetherlösungen resultiert ein gelbbraunes Öl, das teilweise kristallisiert. Umkristallisieren aus Aethanol und Aceton ergibt farblose Kristalle.

Ausbeute: 16.5 g (30 mMol) = 30 % d. Th.

$C_{26}H_{24}ClF_4O_4$	(547.4)	Schmp.	146°C			
Ber. C	57.05	H	4.42	Cl	12.95	F 13.90
Gef. C	57.78	H	4.62	Cl	12.91	F 13.67
	57.62		4.27		12.98	

$\tilde{\nu}_{IR(KBr)}$ max. 2930, 1595, 1490, 1330, 1250, 1120-1090, 920, 893, 875, 825-810 cm^{-1}

λ_{max} . 331 nm (9.580), 279.5 nm (14.784), 240 nm (18.963)
in Aethanol

nmr: δ = 7.50, 7.25, 7.35 ppm (6 Phenylprotonen)
5.37 ppm (2Protonen), 3.58 ppm (4 Protonen),
1.50 ppm (12 Protonen)

1.2-Bis-(4-N,N-dimethylaminophenyl)-3.3.4.4-tetrafluor-cyclobuten-(1) (21e)

130 mMol 4-N,N-Dimethylaminophenyllithium in 200 ml absol. Aether werden unter N_2 -Atmosphäre gut gerührt und auf $-65^\circ C$ gekühlt. Hierzu werden 6 g (37 mMol) lla portionsweise zugesetzt, wobei die Lösung tiefblau erscheint und sich nach Erwärmen auf Raumtemperatur nach Rot verfärbt. In 10 ml der Reaktionslösung wird noch ein Gehalt an 20 mMol aktiver Lithiumverbindung ermittelt. Die Reaktionslösung wird mit weiteren 60 mMol Aryllithium versetzt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Hydrolyse, Extraktion, Trocknen und Einengen der Aetherlösung ergab 18 g eines blaugrünen Oels. Lösen in Eisessig/Aceton, Absaugen eines lindgrünen Niederschlags und Entfernen des Acetons im Vacuum ergibt nach Einengen der Eisessiglösung und Kühlung hellgrüne Kristalle, Umkristalli-

sation aus Methanol gelbbraune Nadeln.

Ausbeute: 5.3 g (14.5 mMol) = 39 % d. Th.

$C_{20}H_{20}F_4N_2$ (364.4) Schmp. 165/166°C

Ber. C 65.90 H 5.53 N 7.68

Gef. C 66.10 H 5.74 N 7.91

$\lambda_{max.}$ 383 nm (37.548); 323 nm (20.650); 243.7 (15.770)

$\tilde{\nu}_{IR(KBr)}$ 3400, 2930, 1600, 1520, 1386, 1290, 1225, 1120, 1080, 850-800 cm^{-1}
in Aethanol

1.2.3.4-Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobuten-(1) (23a)

1.4 Mol Phenyllithium in absol. Aether werden unter Stickstoff und Rühren auf -70°C gekühlt und mit 115 g (710 mMol) 11a versetzt. Erwärmen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur nach beendeter Reaktion und Zugabe von weiteren 1.6 Mol Phenyllithium führt zum Sieden. Danach wird noch eine Stunde zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Hydrolyse, Ansäuern, Extrahieren mit Aether, Waschen der Aetherphasen und Trocknen ergibt nach Einengung des Lösungsmittels ein dunkles Öl. Kühlen verursacht Kristallisation. Waschen mit Methanol und Umkristallisieren aus Dioxan ergibt farblose Kristalle.

Ausbeute: 24 g (61 mMol) = 9 % d. Th.

$C_{28}H_{20}F_2$ (394.5) Schmp. 163°C

Ber. C 85.26 H 5.11 F 9.63

Gef. C 84.99 H 5.00 F 9.60

$\lambda_{max.}$ 296.7 nm (14.528) in Aethanol

297 nm (14.976) in DMF

$\tilde{\nu}_{IR(KBr)}$ 3030, 1600, 1580, 1500, 1450, 1250, 1170, 1080, 930, 910, 820, 780, 760, 745, 728, 700-680 cm^{-1}

1-(4-Methoxyphenyl)-2.4.4-triäthoxy-3.3-difluorcyclobuten (11m)

Die Bildung von 11m wurde auch aus 21b versucht. Zu einer Lösung von 3.4 g (150 mMol) Kaliumhydroxid in 150 ml absol. Aethanol werden unter kräftigem Rühren in der Siedehitze 9 g (36 mMol) 21b in 50 ml Aethanol zugetropft und nach beendeter Zugabe eine weitere Stunde erhitzt. Die Reaktions-

lösung wird in Wasser gegossen, angesäuert und mit Aether extrahiert. Hieraus resultiert nach Aufarbeitung ein Oel, das nach Verreiben mit Methanol kristallisiert.

Ausbeute: 10.3 g (31.2 mMol) = 87 % d. Th.

$C_{17}H_{22}F_2O_4$ (328.4) Schmp. 53°C

Ber. C 56.52 H 4.36

Gef. C 56.60 H 4.55

$\tilde{\nu}_{IR(KBr)}$ max. 2930, 2880, 2845, 2700, 1680, 1600, 1510, 1390,
1255, 1180, 1080-1030, 984, 855, 838 cm^{-1}

Es ließ sich auf diese Weise nur die Monoäthoxyverbindung 21b synthetisieren und erst in einem zweiten Schritt reagiert 21b weiter zu 11m (vergl. Kap. 6.2.1. S.110)

1-(4-Hydroxyphenyl)-2.3.4-trifluor-3.4-diphenylcyclobuten-(1)

3.5 g (14 mMol) 21b werden in 150 ml absol. Benzol gelöst und mit 8 g (30 mMol) Aluminiumtribromid versetzt. Die Reaktionslösung wird sofort rotviolett und erwärmt sich schwach. 6 stündiges Erhitzen zum Sieden am Rückfluß, Hydrolyse mit Salzsäure, Extrahieren mit Aether, Trocknen und Einengen ergab 3.7 g eines roten Oels. Dieses läßt sich mit Aethanol/Petroläther zu einem hellbraunen Niederschlag ausfällen. Die spektroskopische Untersuchung des Reaktionsproduktes ergab:

$\tilde{\nu}_{IR(KBr)}$ max. 3000, 2860, 1600, 1500, 1440, 1260-1220, 1175,
835, 760, 697 cm^{-1}

nmr : δ = 7.75-6.60 ppm (14 Phenylprotonen)
3.86 ppm (1 Hydroxyl-Proton)

Die spektroskopischen Daten weisen auf die Bildung von 1-(4-Hydroxyphenyl)-2.3.4-trifluor-3.4-diphenylcyclobuten-1 hin.

1-(4-Methoxyphenyl)-2.3.4-tris-(4-methoxymethyloxyphenyl)-3.4-difluorocyclobuten-(1) (23c)

5 g (20 mMol) 21b werden in 150 ml absol. Aether gelöst und bei Raumtemperatur unter Stickstoff und gutem Rühren

mit 60 mMol 4-Methoxymethyloxyphenyl-lithium umgesetzt und nach beendeter Zugabe 2 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Hydrolyse mit HCl/Eislösung, Extrahieren mit Aether, Waschen, Trocknen und Einengen der Aetherphasen ergibt ein braunes Öl. Destillationsversuche scheiterten, Auflösen des Restes in Aceton und Ausfällung in Aethanol ergab ein hellbraunes Pulver, das mit Dioxan umgefällt wurde.

Ausbeute: 4.5 g (7.5 mMol) = 37.5 % d. Th.

$C_5H_5F_2O_7$ (604.7) Schmp. 152°/155°C

Ber. C 69.52 H 5.67

Gef. C 68.55 H 5.51

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3400, 2920, 1600, 1510, 1460, 1250, 1180, 1100, 1030, 840 cm^{-1}

$\lambda_{\text{max.}}$ 288.6 nm (24.277) in CHCl_3 ; 288 nm (23.700) in DMF.

1.2.3.4-Tetrakis-(4-methoxymethyloxyphenyl)-3.4-difluor-cyclobuten-(1) (23b)

Zu 250 mMol 4-Methoxymethyloxyphenyl-lithium, auf -70°C unter Stickstoffeinleitung gekühlt, werden portionsweise 19.5 g (120 mMol) 11a gegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Zu der Reaktionsmischung werden weitere 250 mMol Aryllithium-Verbindung gegeben, die unter Erwärmen dunkelrot wird. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde ohne Erwärmen gerührt. Hydrolyse, Ansäuern, Extraktion mit Aether, waschen, Trocknen und Einengen der Aetherphasen am Rotationsverdampfer ergibt ein dunkelrotes Öl, das gelöst in Aceton und nach Einspritzen in Aethanol als hellbraunes Pulver ausfiel. Mehrfache Umfällung liefert folgende

Ausbeute: 17.5 g (27.6 mMol) = 23 % d. Th.

$C_5H_5F_2O_8$ (634.7) Schmp. 132°C

Ber. C 68.25 H 5.73

Gef. C 65.35 H 5.85

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 2940, 2900, 1600, 1510, 1240, 1205, 1155, 1081, 1000, 920, 835 cm^{-1}

Das nach der Ausfällung mit Aethanol verbleibende Öl spaltet

die Methoxymethyl-Schutzgruppe leicht ab. Hydrolyse mit Aethanol/konz. Salzsäure, Einengen des Lösungsmittels, Aufnahme in Aethanol und Neutralisation der Säure führt zu einer rotbraunen Lösung, die in 1 n Salzsäure eingespritzt einen hellgrauen, flockigen Niederschlag ergibt.

Ausbeute: 36.1 g (79 mMol) Schmp. 110/114°C

$\tilde{\nu}_{\text{IR(KBr) max.}}$ 2940, 2900, 1600, 1510, 1260, 1225, 1175, 1100, 835 cm^{-1}

Da die Substanz sich nur in Dimethylformamid oder Alkalien löste und schwer zu reinigen war, ergaben die Elementaranalysen keine befriedigenden Ergebnisse.

6.3. Bildung substituierter Cyclobutenone

1-(4-Methoxyphenyl)-2.4.4-triäthoxy-cyclobuten-1-on-(3) (27c)

Zu einer Lösung von 4.5 g (80 mMol) Kaliumhydroxid in 100 ml absol. Aethanol wird unter kräftigem Rühren und Sieden am Rückfluß eine Lösung von 4.4 g (16.9 mMol) 21a in 50 ml absol. Aethanol zugetropft. Es setzt sofort Ausscheidung von KCl und KF ein. Nach beendeter Zugabe des Cyclobutens wird die Reaktionslösung weitere 60 Min. zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Eingießen in Wasser, Extrahieren mit Aether, Waschen, Trocknen und Einengen der Aetherextrakte im Vacuum ergibt eine farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 4.2 g (16.1 mMol) = 95 % d. Th.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{F}_2\text{O}_3$ (254.2) Schmp. 46/47°C

$\tilde{\nu}_{\text{IR(fl) max.}}$ 2930, 2860, 2820, 2700, 1770, 1680, 1600, 1510, 1385, 1360, 1250, 1180, 1070-1030, 983, 854, 836 cm^{-1}

Aus dem IR-Spektrum von 27c ist eine starke C=O-Valenzschwingung der Carbonylgruppe am Cyclobutenring ersichtlich. Ein identisches Spektrum erhält man nach mehrfachem Umkristallisieren von 11m aus der Mutterlauge. Das nach Entfernen des Aethanols zurückbleibende Öl besitzt die Carbonylabsorptionsbande bei 1770 cm^{-1}

1-(4-Hydroxyphenyl)-2-chlor-4,4-difluorcyclobuten-1-on-(3) (27a)

6.4 g (24 mMol) 21a werden in wenig Eisessig gelöst und mit 75 ml wässriger Bromwasserstoffsäure (63%) am Rückfluß 5 Stunden erhitzt. Eingießen in Wasser verursachte Ausfällung grüner Flocken und eines schwarzen Oels. Umkristallisation aus 500 ml Wasser mit Aktivkohle ergab farblose Nadeln.

Ausbeute: 1 g (4.3 mMol) = 18 % d. Th.

$C_{10}H_5ClF_2O_2$ (230.6) Schmp. 176°C

Ber. C 52.09 H 2.19 Cl 15.38

Gef. C 52.68 H 2.21 Cl 14.66

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3230, 1770, 1600, 1580-1570, 1500, 1450, 1340, 1290, 1250, 1170, 1080, 850-835, 753 cm^{-1}

$\lambda_{\text{max.}}$ 336.4 nm (33.750), 238.2 nm (7.641) in Aethanol

1,4-Dihydroxy-2,4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-1-on-(3) (15i)

A) Durch Hydrolyse aus 15d:

3.0 g (10 mMol) des nach FARNUM, WEBSTER et. al. (1965) erhältlichen Cyclobutenon 15d werden 6 Stunden lang in HBr/Eisessiglösung zum Sieden am Rückfluß erwärmt. Die anfangs rotviolette Lösung wird allmählich braun. Danach gieße man in Wasser, extrahiere mit Aether, wasche die Aetherextrakte bis pH 3, schüttele mit 5 proz. Natronlauge und führe die Substanz in die wässrige Phase über, schüttele die alkalische Lösung mehrfach mit Aether aus. Die alkalische Phase wird am Rotationsverdampfer vom Aether befreit und die wässrige Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert. Es resultieren hellbraune Flocken.

Ausbeute: 1.8 g (6.3 mMol) = 63 % d. Th.

$C_{16}H_{12}O_5$ (284.3) Schmp. 163/165°C

Ber. C 67.60 H 4.26

Gef. C 67.43 H 4.41

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3400, 2900, 2825, 1690, 1600, 1510, 1450, 1250, 1175, 1030, 834 cm^{-1}

6.4. Bildung substituierter Cyclobutendione

1-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion-(3.4) (22c)

A) aus 11m mit 6 n Salzsäure:

Zu 8.4 g (150 mMol) Kaliumhydroxid in 150 ml Aethanol werden unterkräftigem Rühren und Erhitzen 13.8 g (50 mMol) 21h zugeotropft (vergl. S.112 u. S.119) und man erhält 11m als Oel. Wird dieses Oel in äthanolischer Lösung mit 6 n Salzsäure 2 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt, resultiert eine gelbe Lösung. Wasserdampfdestillation trennt 2.3 g (9 mMol) 21h und Aethanol vom Cyclobutendion 22c, das als Rückstand beim Einengen des Lösungsmittels anfällt. Die Umkristallisation aus verdünntem Aethanol ergibt gelbbraune Nadeln.

Ausbeute: 5 g (30 mMol) = 73 % d. Th.

$C_{11}H_8O_4$ (204.2) Schmp. 205/207°C

Ber. C 64.70 H 3.94 CH_3O 15.20

Gef. C 64.27 H 3.81

65.02 3.61 15.56

$\nu_{\text{IR}}^{(KBr)}$ max. 3350, 2900-2300, 1780, 1710, 1600, 1590, 1500, 1400, 1310, 1265, 1180, 1020, 838 cm^{-1}

λ_{max} . 332.1 nm (22.770); 254.3 nm (8.851), 234 nm (13.759) in Aethanol.

B) aus 11m mit Wasser:

22c erhält man auch, wenn 5 g (15.2 mMol) 11m in Wasser 8 Stunden zum Sieden am Rückfluß erwärmt werden. Einengen der wässrigen Lösung ergibt graugrüne Nadeln mit identischem IR-Spektrum.

Ausbeute: 4.4 g (11.8 mMol) = 78 % d. Th.

C) aus 21h mit Aethanol/verd. Salzsäure über 22f:

5 g (18 mMol) 21h werden mit Wasser erhitzt und so lange mit Aethanol versetzt, bis eine homogene Lösung entstanden ist. Das Abkühlen der Reaktionsmischung verursacht nach Zugabe von 2 Tropfen konz. Salzsäure die Ausfällung gelber Nadeln.

Ausbeute: 2.7 g (11.7 mMol) = 65 % d. Th.

$C_{13}H_{12}O_4$ (232.2) Schmp. 111/112°C
 Ber. C 67.25 H 5.18 infolge Hydrolyse
 Gef. C 65.84 H 4.89

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3400, 2950, 1780, 1730, 1600, 1580, 1515, 1470, 1409, 1385, 1350, 1315, 1270, 1180, 1100, 1030, 840 cm^{-1}

Erwärmen mit verd. Salzsäure ergibt in guter Ausbeute 22c

1-(4-Hydroxyphenyl)-2-hydroxy-cyclobutendion-(3.4) (22a)

Ein Gemisch aus 11f und 11i (Sdp., 78/80°C) wird in 100 ml 12 n Salzsäure gegeben, zum Sieden erhitzt und auf 10 ml eingedampft. Die farblose Lösung wird dunkelrot, und es scheidet sich alsbald ein brauner Niederschlag ab, bestehend aus 3c und 22a. Absaugen und Waschen des Niederschlags mit Methanol ermöglicht die Trennung in Quadratsäure und 22a, wobei 22a durch Methanol gelöst wird. Einengen der Lösung und Umkristallisieren aus Wasser ergibt ein hellbraunes Pulver. Aus 22c wird durch Hydrolyse mit HBr/Eisessiglösung ebenfalls 22a als hellbraunes Pulver erhalten. 2 g (8.6 mmol) 22c werden in 75 ml HBr/Eisessiglösung (37 proz.) gelöst und 5 Stunden zum Sieden am Rückfluß erwärmt. Die Hydrolyse mit Wasser verursacht Ausfällung brauner Flocken, die nach Absaugen und Umkristallisieren 22a ergeben.

Ausbeute: 800 mg (4.2 mmol) = 49 % d. Th.

$C_{10}H_6O_4$ (190.2) Schmp. 205°C Sintern
 Ber. C 63.16 H 3.25
 Gef. C 62.30 H 3.54

$\nu_{\text{IR(KBr) max.}}$ 3400, 2800-2600, 1760, 1670, 1600-1540, 1425, 1250, 1175, 844 cm^{-1}

$\lambda_{\text{max.}}$ 334.7 nm (35.080), 257.6 nm (7.795), 235.5 nm (12.940) in Aethanol

1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobutendion-(3.4) (22b)

28 g (90 mmol) 21d werden in 150 ml HBr/Eisessiglösung (37 proz.) gelöst und 8 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im Vacuum eingeengt,

der Rückstand in Wasser/Aceton in der Siedehitze gelöst und mit Aktivkohle ausgekocht. Längere Kühlung lieferte grüne Nadeln, die abermals aus Wasser/Aceton umkristallisiert gelbe Nadeln ergaben.

Ausbeute: 7.2 g (27 mmol) = 30 % d. Th.
 $C_{16}H_{10}O_4$ (266.3) Schmp. 254°C

Ber. C 72.18 H 3.78

Gef. C 72.23 H 3.68

71.85 3.96

$\tilde{\nu}_{\text{max}}^{\text{IR(KBr)}}$ 3400-3200, 1760, 1725, 1600, 1580, 1563, 1495,
1440, 1355, 1285, 1245, 1170, 1100, 844 cm^{-1}

λ_{max} 372.5 nm (14.702), 302.6 nm (12.742),
235.8 nm (14.310) in Äthanol

Reaktion mit NaOH/CH₃OH:

Die beim 1.2-Diphenylcyclobutendion beobachtete Ringöffnungsreaktion bleibt hier aus. 205 mg (0.77 mmol) 22b werden in 60 ml 0.2 n Natronlauge in Methanol 7 Stunden zum Sieden am Rückfluß erhitzt und weitere 5 Stunden bei Raumtemperatur belassen. Ansäuern mit verd. Salzsäure, Zugabe von 100 ml Wasser und Einengen der wässrigen Methanol-Lösung ergibt die Ausgangsverbindung.

Ausbeute: 158 mg (0.60 mmol) = 78 % d. Th.

6.5. Potentiometrische pK-Wert-Bestimmung

Als Meßzelle wurde ein 100 ml Spitzkolben benutzt, der drei Ansätze mit Normalschliffen trug. Diese dienten zur Einführung der Glaselektroden-Einstabmeßketten vom Typ HA der Firma Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz, der Gaseinleitung zur Messung unter Stickstoff, zum gleichzeitigen Rühren der Titrationsmischung und für die Zuleitung der Titrationslösung NaOH (1 n) durch eine Ultramikrobürette. Die Meßzelle wurde durch einen Thermostat auf 20°C temperiert. Nach Eichung der Meßanordnung durch Standard-Pufferlösungen des pH 1.00,

4.62, 6.88, 9.00, 11.00, 13.00, die mit einer Wasserstoffelektrode überprüft wurden, erfolgte die Titration in einem Volumen von 40 ml der zu messenden Probe, deren Konzentration 1.0 bis $2.0 \cdot 10^{-2}$ molar gewählt war. Es wurden pro Messung 0.6 bis 1.2 ml KOH oder NaOH benötigt. Als Meßinstrument wurde ein Präzisions-pH-Meter pH 35 der Firma KNICK (Genauigkeit 0.02 pH-Einheiten) eingesetzt. Die Ermittlung der pH-Werte bei halber Titration erfolgte aus der Eichkurve über die gemessene EMK in mV.

Die Messung in 50 proz. Acetonlösung wurde analog durchgeführt, wobei die Probe auf 20 ml Wasser 20 ml Aceton p.a. enthielt.

6.6. Elektronenspektren substituierter Cyclobutenylium-Kationen

Die Aufnahme der Elektronenspektren erfolgte mit einem LEITZ-UNICAM Sp 800 Spektralphotometer. Die Probenbereitung wurde durch Umsetzung einer Lösung der entsprechenden Substanz in Anisol mit Anisol/ BF_3 -Lösung, in Eisessig mit HBr /Eisessiglösung oder in 96 proz. Schwefelsäure durchgeführt und auf die entsprechende Konzentration verdünnt. Da sich in einigen Fällen die Extinktionen der Absorptionsmaxima während der Messung änderten, wurde auf eine Bestimmung der Extinktionskoeffizienten verzichtet und nur die Lage der Absorptionsmaxima bestimmt.

7. Z u s a m m e n f a s s u n g

Im Rahmen dieser Arbeit wurden p-substituierte Phenylcyclobutendion-Derivate synthetisiert, die als Phenylloge der Quadratsäure Aussagen über die Elektronenverteilung im Cyclobutendion-Ring ermöglichen.

Die Synthese verlief über halogenierte Cyclobutene, die mit p-substituierten Grignard- oder Aryllithium-Verbindungen über Carbanion-Zwischenstufen und durch nukleophile Substitution der Halogenatome zu folgenden Verbindungen führten:

- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-chlor-3.3.4.4-tetrafluor-cyclobuten-(1),
- 1-(4-Methoxyphenyl)-pentafluorcyclobuten-(1),
- 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.4.4-tetrafluor-cyclobuten-(1),
- 1.2-Bis-(4-methoxymethyloxyphenyl)-3.3.4.4-tetrafluor-cyclobuten-(1),
- 1.2-Bis-[2-(2-tetrahydropyranyloxy)-5-chlorphenyl]-3.3.4.4-tetrafluorcyclobuten-(1).

Außerdem gelangten wir durch Umsetzung von Perfluorcyclobuten mit Aryllithium-Verbindungen zu folgenden Tetraaryl-Derivaten:

- 1.2.3.4-Tetraphenyl-3.4-difluorcyclobuten-(1),
- 1.2.3.4-Tetrakis-(4-methoxymethyloxyphenyl)-3.4-difluorcyclobuten-(1),
- 1.2.3.4-Tetrakis-(4-hydroxyphenyl)-3.4-difluorcyclobuten-(1),
- 1-(4-Methoxyphenyl)-2.3.4-tris-(4-methoxymethyloxyphenyl)-3.4-difluorcyclobuten-(1).

Zur Hydrolyse unter milden Bedingungen war die Bildung von 1-(4-Methoxyphenyl)-2-äthoxy-3.3.4.4-tetrafluor-cyclobuten-(1),

und hieraus

- 1-(4-Methoxyphenyl)-2.4.4-triäthoxy-3.3-difluor-cyclobuten-(1)

erforderlich, was auf verschiedenen Wegen erreicht werden konnte.

In warmer 90 proz. Schwefelsäure werden die CF_2 -Gruppen fluorierter Phenylcyclobuten-Derivate in die Carbonylgruppe übergeführt. p-substituierte Phenylcyclobuten-Derivate wurden unter diesen Bedingungen sulfoniert, nicht hydrolysiert. Die Hydrolyse der CF_2 -Gruppen erreichten wir jedoch durch Reaktion mit HBr /Eisessiglösung, wodurch aus fluorierten Cyclobuten-Derivaten entsprechende Hydroxycyclobutenone, Hydroxycyclobutendione und Phenylloge der Quadratsäure gebildet wurden:

- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-hydroxycyclobuten-(1)-dion-(3.4),
- 1-(4-Methoxyphenyl)-2-äthoxycyclobuten-(1)-dion-(3.4),
- 1.4-Dihydroxy-2.4-bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-(1)-
on-(3),
- 1-(4-hydroxyphenyl)-2-hydroxycyclobuten-(1)-dion-(3.4),
- 1.2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclobuten-(1)-dion-(3.4).

Hierbei gelangt man intermediär zu farbigen Reaktionslösungen, wie sie sich ebenfalls aus Hydroxycyclobutendion-Derivaten mit BF_3 herstellen lassen, und deren Farbigkeit auf die Bildung von Cyclobutenylium- und Cyclobutendiylum-Kationen zurückzuführen ist. Die Absorptionsmaxima dieser Verbindungen verglichen wir mit denen farbiger hydroxycyclobutendione, die von FARNUM, WEBSTER (1963), FARNUM, WEBSTER, WOLF (1968), SPRENGER, ZIEGENBEIN (1966/ 1967/ 1968) und TREIBS, JACOB (1965/ 1966/ 1968) veröffentlicht wurden.

Dies führte zu der Feststellung, das Kopplungseffekte, wie sie bei Molekülen mit mehreren Polymethin-Strukturelementen, gekoppelt über zwei oder mehr π -Bindungen auftreten (DAEHNE, LEUPOLD 1966 b), im Falle alkoxy- oder hydroxyphenyl-substituierter Cyclobutene, Hydroxycyclobutenone und Hydroxycyclobutendione auszuschließen sind, hier jedoch der Typ des H-Chromophors - die Verbindung zweier Chromophore über eine π -Bindung - vorliegen muß. Die Stabilität dieser Anordnung wird durch maximalen Bindungsausgleich, alternierende π -Elektronendichte und hohe Delokalisierungsenergie erreicht, wie es DAEHNE und LEUPOLD (1966 a) für den Polymethin-Zustand angeben, und erfordert auf n sp^2 -hybridisierte Kohlenstoff-

oder Heteroatome ($n \pm 1$) π -Elektronen. Diese Anordnung wird je nach Substitutionstyp über ein Cyclobuten-diylium-Kation als H-Chromophor oder ein Cyclobutenylium-Kation erreicht.

Die pK_a -Werte acider Hydroxycyclobutenon- und Hydroxycyclobutendion-Derivate wurden über die HNP-Werte der potentiometrischen Titrationskurven für wässrige Lösung und 50 proz. wässrige Acetonlösung errechnet und ein Vergleich der Säurestärke verschiedener Verbindungen angestellt. Es konnte festgestellt werden, daß die Quadratsäure in wässriger und 50 proz. Acetonlösung zu über 90 Prozent als Monoanion vorliegt.

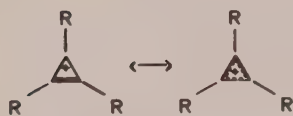
Die Elektronenacceptorwirkung des Cyclobuten-Rings, als Cyclobutendion wie 3.3.4.4-Tetrafluorcyclobuten, wird durch Resonanz im Vierring erklärt, eine Beteiligung des σ -Systems kann aber wegen der besonderen Hybridisierungsart in Drei- und Vierring nicht ausgeschlossen werden.

Auch bei phenylogenen Verbindungen der Quadratsäure beobachteten wir eine Erhöhung der Acidität phenolischer Hydroxygruppen bis zu 4.7 pK-Einheiten verglichen mit Phenol.

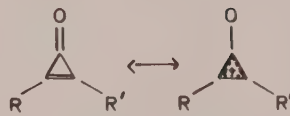
8.	<u>U e b e r s i c h t</u> über Tabellen und Abbildungen	
Tab.	I: Bildungsweise halogenierter Phenyläther	15
Tab.	II: RR Brombenzol mit n-Butyllithium	18
Tab.	III: 4-Halogenaryilverbb. mit Alkylolithium	23
Tab.	IV: Halogenierte Cyclobutene + Grignard-Verbb.	24
Tab.	V: Halogenierte Cyclobutene + Aryllithium-Verbb.	27
Tab.	VI: Substituierte Cyclobutene + KOH/C ₂ H ₅ OH	28
Tab.	VII: Hydrolyse in 96 % H ₂ SO ₄ (PARK, FRANK 1967)	33
Tab.	VIII: Phenylcyclobuten-Derivate + BRØNSTED- oder LEWIS-Säuren	35
Tab.	IX: pK _a -Werte acider Hydroxycyclobutendione	53
Tab.	X: pK _a '-Werte acider Hydroxycyclobuten-one-dione	54
Tab.	XI: C=C-Valenzschwingungen substituiert Cyclobutenone	56
	XII: C=O-Valenzschwingungen substituiert Cyclobutendione	57
Tab.	XIII: Valenz- und Deformationsschwingungen substituiert Cyclobutene	58
Tab.	XIV: Absorptionsbanden der UV-Spektren substituiert Cyclobutene + Cyclobutendione	60
Tab.	XV: Absorptionsmaxima substituiert Cyclobutenylium- und Cyclobuten-dylium-Kationen	61
Abb.	1: Reaktionsschema: Halogenierte Cyclobutene + substituierte Grignard- und Aryllithium-Verbb.	11
Abb.	2: Reaktionsschema: Bildungsweise substituiert Cyclobutenone und Cyclobutendione	12/13
Abb.	3: DK und Lösungsmittelzusammensetzung	46
Abb.	4: pK _a -Werte und DK des Lösungsmittels	46
Abb.	5: Titrationskurven acider Hydroxycyclobutenon-	48
	+ 6: und -cyclobutendion-Derivate	49
Abb.	7: Absorptionskurven in BF ₃ /Anisollösung der	
	+ 8: Verbb. <u>15d</u> , <u>21d,e</u> , <u>22a,b,f</u> , <u>23a,b,c,e</u> .	63
Abb.	9: IR-Spektrum <u>15i</u> und ähnlicher Verbindungen	73
Abb.	10: <u>15d</u> , <u>22c</u>	86
	11: <u>22f</u> , a, b,	87
	12: <u>21a</u> , b, h,	88
	13: <u>11m</u> , <u>27c</u> ,	89

9.

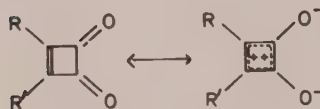
Formelschlüssel



- 1) a) $R = C_6H_5$
b) $R = C_3H_7$



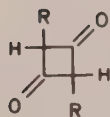
	R	R'
a	C_6H_5	C_6H_5
b	CH_3	H



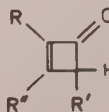
	R	R'
a	H	C_6H_5
b	OH	C_6H_5
c	OH	OH
d	Cl	Cl



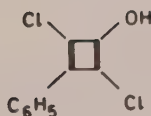
- 4) $R = C_6H_5$



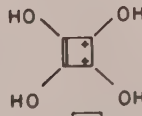
	R
a	CH_3
b	H



	R	R'	R''
a	CH_3	CH_3	OH
b	C_6H_5	C_6H_5	OH
c	H	H	OH
d	Cl	Cl	C_6H_5



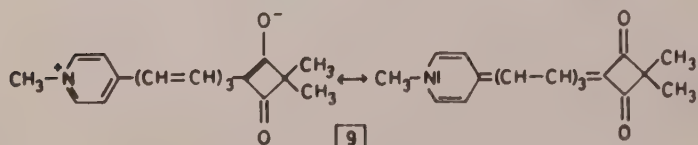
7)



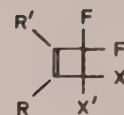
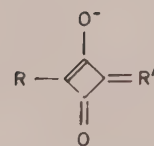
8a)



8b)

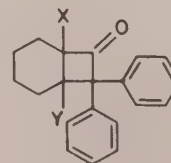


9)

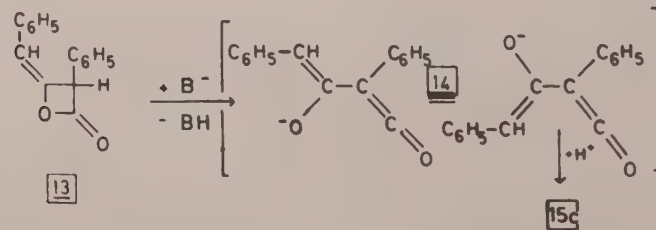


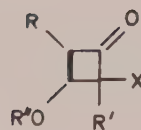
10	R	R'
a		
b		
c		
d		
e		
f		
g		
h		

11	R	R'	X	X'
a	F	F	F	F
b	Cl	Cl	F	F
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	F	F
d	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	F	F
e	Cl	OC ₂ H ₅	F	F
f	Cl	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
g	Cl	C ₆ H ₅	F	F
h	Cl	F	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
i	C ₆ H ₄ OSiR ₃ R = CH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
k	C ₆ H ₅	Cl	H	Cl
m	C ₆ H ₄ OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
n	N(C ₂ H ₅) ₂	F	F	F
o	F	C ₆ H ₄ OCH ₃	F	OC ₂ H ₅

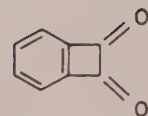


12	X	Y
a	D	H
b	H	D

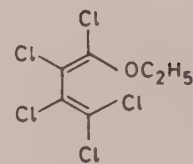




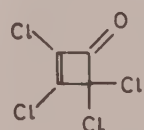
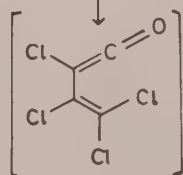
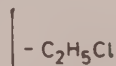
15	R	R'	R''	X
a	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	-COOCH ₂ H ₅ C ₆	H
b	C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	-COOCH ₂ CH ₃ OH ₄ C ₆	H
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H
d	C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	H	H
e	CH ₃	CH ₃	H	H
f	CH ₃	CH ₃	H	Br
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	Br
h	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	OH
i	C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₄ OH	H	OH
k	C ₆ H ₄ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₃	H	OH



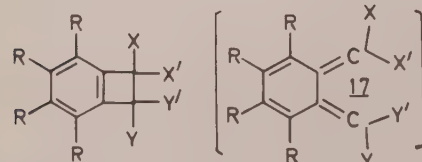
18



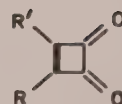
19



20

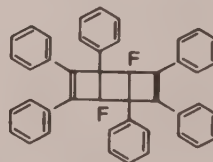
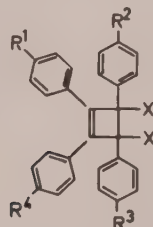


16/17	R	X	X'	Y	Y'
a	CH ₃	Cl	Cl	H	H
b	H	H	Br	H	Br
c	H	H	ONO ₂	H	ONO ₂
d	H	C ₆ H ₅	OH	C ₆ H ₅	OH

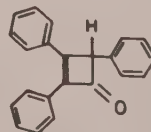
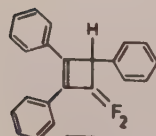
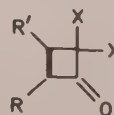


	R	R'
a	Cl	C ₆ H ₄ OCH ₃
b	F	C ₆ H ₄ OCH ₃
c	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
d	C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₄ OH
e	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂
f	C ₆ H ₄ OCH ₂ OCH ₃	C ₆ H ₄ OCH ₂ OCH ₃
g	C ₆ H ₃ (Cl)O(C ₅ H ₉ O)	C ₆ H ₃ (Cl)O(C ₅ H ₉ O)
h	OC ₂ H ₅	C ₆ H ₄ OCH ₃
i	C ₆ H ₄ OC(C ₆ H ₅) ₃	C ₆ H ₄ OC(C ₆ H ₅) ₃

	R	R'
a	C ₆ H ₄ OH	OH
b	C ₆ H ₄ OH	C ₆ H ₄ OH
c	C ₆ H ₄ OCH ₃	OH
d	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
e	OCH ₃	OCH ₃
f	C ₆ H ₄ OCH ₃	OC ₂ H ₅
g	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅



	X	R ¹ = R ² = R ³	R ⁴
a	F	H	H
b	F	OCH ₂ OCH ₃	OCH ₂ OCH ₃
c	F	OCH ₂ OCH ₃	OCH ₃
d	Br	H	H
e	F	OH	OH



	R'	R	X
a	C ₆ H ₄ OCH ₃	OC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅
b	C ₆ H ₄ OH	Cl	F
c	C ₆ H ₄ OCH ₃	Cl	F
d	N(C ₂ H ₅) ₂	F	F
e	-O-	-N-	F
f	OC ₄ H ₉	Cl	Cl
g	OC ₂ H ₅	Cl	Cl

10. L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- AKERLOEF, G.,
J.Amer.chem.Soc. 54, 4125 (1932)
"Dielectric constants of some organic solvent-water mixtures at various temperatures."
- AKERLOEF, G., SHORT, O.A.,
J.Amer.chem.Soc. 58, 1241 (1936)
"Dielectric constants of dioxan-water mixtures."
- APPLEQUIST, D.E., O'BRIEN, D.F.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 743 (1963)
"Equilibria in halogen-lithium interconversion."
- BALDWIN, J.E., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2444 (1963)
"Structure and rearrangement of neutral phenylketene dimer."
- BALDWIN, J.E., Mc DANIEL, M.C.,
J.Amer.chem.Soc. 89, 1537 (1967)
"New stereochemical selectivities in electrocyclic reactions."
- BARTLETT, P.D., MONTGOMERY, L.K., SEIDEL, B.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 616 (1964)
"The 1.2-addition of $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ to some dienes."
- BERNETT, W.A.,
J.chem.Educ. 44, 17 (1967)
"A unified theory of bonding for cyclopropanes."
- BLOMQUIST, A.T., LA LANCETTE, E.,
J.Amer.chem.Soc. 83, 1387 (1961)
"Diphenylcyclobutadienoquinone. Synthesis and structure."
- BLOMQUIST, A.T., LA LANCETTE, E.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 220 (1962)
"Diphenylcyclobutadienoquinone II. Ring opening reactions."
- BLOMQUIST, A.T., LA LANCETTE, E.,
J.org.Chem. 29, 2331 (1964)
"Diphenylcyclobutadienoquinone III. Attempted synthesis of 1.2-Diphenylcyclobutadiene."
- BORSODORF, R., SCHOLZ, M.,
"Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie." Akademie-Verlag Berlin 1968.
- BRESLAUER, J., PICTET, A.,
B. 40, 3784 (1906)
"Ueber einige Kondensationsprodukte des Formaldehyds."
- BRESLOW, R.,
J.Amer.chem.Soc. 79, 5318 (1957)
"Synthesis of the s-triphenylcyclopropenyl-cation."
- BRESLOW, R., HAYNIE, R., MIRRA, J.,
J.Amer.chem.Soc. 81, 247 (1959)
"The synthesis of diphenylcyclopropenone."

- BRESLOW, R., CHANG, H.W.,
J.Amer.chem.Soc. 83, 2367 (1961)
"Triarylcyclopropenium Ions: Synthesis and stability
in the phenyl p-anisyl series."
- BRESLOW, R., HOEVER, H., CHANG, H.W.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 3168 (1962)
"The synthesis and stability of some cyclopropenyl
cations with alkyl substituents."
- BRESLOW, R.,
Chem.Engng.News 43, 90 (1965)
"Aromatic character."
- BRESLOW, R., EICHER, T., KREBS, A., PETERSON, R.A., POSNER, J.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 1320 (1965)
"Diphenylcyclopropenone."
- BRESLOW, R., ALTMAN, L.J., KREBS, A., MOHACSI, E., MURATA, I.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 1326 (1965)
"Substituted cyclopropenones."
- BROSER, W., KURRECK, H.,
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1959)
"Synthese und spektroskopische Kennzeichnung von
N-Mono- und N.N-disubstituierten Parafuchsinen."
- BROSER, W., HARRER, W.,
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1962)
"Ueber die Synthese isomerenfreier m-methoxylierter
Parafuchsine."
- BROSER, W., PAETZKE, I.,
Dissertation Freie Universität Berlin (1963)
"Synthesen und kinetische Untersuchungen in der
Parafuchsin-Reihe."
- BROSER, W., SEEKAMP, M.,
Diplomarbeit Freie Universität Berlin (1963)
"Darstellung von Diketocyclobutendiol und ähnlichen
Verbindungen."
- BROSER, W., LUEBKE, S.,
Dissertation Freie Universität Berlin (1964)
"Ueber reaktionskinetische Untersuchungen und die
Beziehung zwischen Struktur und Farbe an N-methylier-
ten Triphenylmethanfarbstoffen."
- BROSER, W., HARRER, W.,
Angew. Chem. 77, 1139 (1965)
"Trimethylsilylreste als N-Schutzgruppen bei
metallorganischen Synthesen mit Halogenanilinen."
- BROSER, W., KURRECK, H., SIEGLE, P.,
Ber. 99, 2246 (1966)
"Ueber substituierte Pentaphenyl-cyclopentadienyl-
Verbindungen und Tetracyclone."
- BROSER, W., SEEKAMP, M.,
Tetrahedron Lett. 51, 6337 (1966)
"Phenylge der Quadratsäure."

- BROSER, W., HARRER, W.,
Dissertation Freie Universität Berlin (1967)
"Darstellung und Untersuchung m-methoxylierter
Parafuchsine."
- BROSER, W., BROCKT, M.,
Tetrahedron Lett. 32, 3117 (1967)
"Substituierte Triphenyl-cyclopropenylum-Kationen."
- BROOKER, L.G.S., CRAIG, A.C., HESELTINE, D.W., JENKINS, P.W.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 2443 (1965) LINCOLN, L.L.,
"Color and constitution XIII. Merocyanines as
solvent property indicators."
- BRYAN, R.F.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 733 (1964)
"The crystal and molecular structure of a carbonium ion:
3-Chloro-1.2.3.4-tetraphenylcyclobutenium pentachloro-
stannate."
- BURWELL, R.L., jr.
Chem. Reviews 54, 615 (1954)
"The cleavage of ethers."
- BUXTON, M.W., INGRAM, P.W., SMITH, F., STACEY, M., TATLOW, J.C.,
J.Chem.Soc. 1952, 3830
"Organic fluorides XIII."
- CAVA, M.P., NAPIER, D.R., POHL, J.,
J.Amer.chem.Soc. 85 2076 (1963)
"Benzocyclobutadienoquinone: Synthesis and simple
transformations."
- CHUNG, A.L.H., DEWAR, M.J.S.,
J.chem. Phys. 42, 756 (1965)
"Ground states of conjugated molecules I."
- CODINGTON, J.F., MOSETTIG, E.,
J.org.Chem. 17, 1027 (1952)
"Reactions with α -Carboxyl-4-chlorostilbene."
- COULSON, C.A., MOFFITT, W.E.,
Phil. Mag. 40, 1 (1949)
"The properties of certain strained hydrocarbons."
- COHEN, S., LACHER, J.R., PARK, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 81, 3480 (1959)
"Diketocyclobutendiol."
- COHEN, S., COHEN, S.G.,
J.Amer.chem.Soc. 88, 1533 (1966)
"Preparation and reactions of derivatives of squaric
acid."
- COHN, M., UREY, H.C.,
J.Amer.chem.Soc. 60, 679 (1938)
"Oxygen exchange reaction of organic compounds and H₂O."
- CRAM, D.J., HAMMOND, G.S.,
"Organic Chemistry" 3.203, Mc Graw-Hill Book Company INC.
New York, San Francisco, Toronto, London 1964, 2.Aufl.

- CRIEGEE, R., LOUIS, G.,
Chem.Ber. 90, 417 (1957)
"Ueber ein Dimeres des Tetramethylcyclobutadiens."
- CRIEGEE, R., KRIEGER, M.,
Chem.Ber. 98, 387 (1965)
"Eine einfache Synthese von Tetramethylpyrrol."
- CRIEGEE, R.,
Angew.Chem. 80, 585 (1968)
"Isomerisierungen in der Cyclobuten-Reihe."
- DAEHNE, S., LEUPOLD, D.,
Ber.d.Bunsengesellschaft 70, 618 (1966 a)
"Der Polymethin-Zustand."
- DAEHNE, S., LEUPOLD, D.,
Angew.Chem. 78, 1029 (1966 b)
"Kopplungsprinzipien organischer Farbstoffe."
- DEWAR, M.J.S., GLEICHER, G.J.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 3255 (1965)
"Self consistent field molecular orbital calculations
for cyclobutadiene."
- DIXON, S.,
J.org.Chem. 21, 400 (1956)
"Elimination reaction of fluoroolefins with
organolithium compounds."
- EASTHAM, J.F., GIBSON, G.W.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2171 (1963)
"Solvent effects in organometallic reaction II."
- ELLERHORST, R.H., JAFFE, H.H., MILLER, A.L.,
J.Amer.chem.Soc. 88, 5342 (1966)
"Excited state pK's: Tautomeric equilibria."
- FARNUM, D.G., WEBSTER, B.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 3502 (1963)
"Formation of a stable 1.3-dihydroxy-2.4-diphenyl-
cyclobutadiene dication by ionization of an
 α -bromoketone."
- FARNUM, D.G., HEYBEY, M.A.T., WEBSTER, B.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 673 (1964)
"LEWIS acid induced rapid allylic rearrangement of
2-halo-3-hydroxy-2.4-dimethylcyclobutenones."
- FARNUM, D.G., JOHNSON, J.R., HESS, R.E., MARSHALL, T.B.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 5191 (1965) WEBSTER, B.,
"Aldoketene dimers and trimers from acid chlorides:
a synthesis of substituted 3-hydroxycyclobutenones."
- FREEDMAN, H.H., PETERSEN, P.R.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 2837 (1962)
"Octaphenylcubane: a dimer of tetraphenylcyclobutadiene."
- FREEDMAN, H.H., FRANTZ, A.M.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 4165 (1962)
"Tetraphenylcyclobutenium dication."

- FREEDMAN, H.H., YOUNG, A.E.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 734 (1964)
"Tetraphenylcyclobutenium difluoroborate."
- FRITZ, J.S., YAMAMURA, S.S.,
Anal.Chem. 29, 1079 (1957)
"Differentiating titration of acid mixtures in acetone."
- GILMAN, H., ZOELLNER, E.A., SELBY, W.M.,
J.Amer.chem.Soc. 55, 1252 (1933)
"The yields of some organolithium compounds by improved procedure."
- GILMAN, H., LANGHAM, W., JACOBY, A.L.,
J.Amer.chem.Soc. 61, 106 (1939)
"Metalation as side reaction in the preparation of organo-lithium compounds."
- GILMAN, H., MOORE, F.W.,
J.Amer.chem.Soc. 62, 1843 (1940)
"Some factors affecting halogen-metal interconversion."
- GILMAN, H., LANGHAM, W., MOORE, F.W.,
J.Amer.chem.Soc. 62, 2327 (1940)
"Some interconversion reactions of organo-lithium compounds."
- GRACE, J.A., SYMONS, C.R.,
J.Chem.Soc. 1959, 958
"Spectra of certain aryl-carbinols and olefins in strongly acidic and weakly acidic media."
- HART, H., FISH, R.W.,
J.Amer.chem.Soc. 82, 749 (1960)
"A novel synthesis of benzocyclobuten-derivatives."
- HARTMANN, C., GATTERMANN, L.,
Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 3531 (1892)
"Ueber die Verseifung von Phenoläthern und Derivaten derselben sowie von Säureäthern durch AlCl₃."
- HENNE, A.L., LADD, E.C.,
J.Amer.chem.Soc. 58, 402 (1936)
"Fluorochloroethanes and fluorochloroethylenes."
- HENNE, A.L., RUH, R.P.,
J.Amer.chem.Soc. 69, 279 (1947)
"Contrast in the dimerization of polychloro- and polyfluoro-ethylene."
- HENNE, A.L., ZIMMERSCHIED, W.J.,
J.Amer.chem.Soc. 69, 281 (1947)
"Fluorinated Acids."
- HOFFMANN, R., WOODWARD, R.B.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 2046 (1965)
"Selection rules of concerted cycloaddition reactions."
- HUECKEL, E.,
Z.Physik 70, 204 (1931)
"Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem: Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen."

- ITO, M., WEST, R.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2580 (1963)
"Vibrational spectra and force constants for $C_4O_4^{2-}$
and $C_5O_5^{2-}$."
- JAFFE, H.H., ORCHIN, M.,
"Theorie and applications of UV-spectroscopy"
John Wiley and Sons, New York-London 1962.
- JENNY, E.F., DRUEY, J.,
J.Amer.chem.Soc. 82, 3111 (1960)
"Nucleophilic displacement reactions of some halogen
substituted phenylcyclobutenones and the ring opening
reaction of 2-chloro-4-piperidino-3-phenyl-2-cyclo-
butenone."
- KATZ, TH.J., HALL, J.R., NEIKAM, W.C.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 3199 (1962)
"1.2.3.4-Tetramethyl-2-chloro-cyclobutenylium-cation."
- KATZ, TH.J., DESSAU, R.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2172 (1963)
"Hydrogen isotope effects and the mechanism of
cycloaddition."
- KATZ, TH.J., GOLD, E.H.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 1600 (1964)
"The synthesis and properties of cyclobutenyl cations."
- KITAHARA, Y., CASERIO, M.C., SCARDIGLIA, F., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 82, 3106 (1960)
"Nucleophilic displacement reactions of some halogen-
substituted phenylcyclobutenes."
- KORTUEM, G.,
"Lehrbuch der Elektrochemie." Verlag Chemie Weinheim 1962.
- LACHER, J.R., BUECHLER, A., PARK, J.D.,
J.chem.Phys. 20, 1014 (1952)
"The infrared absorption spectra of cis- and trans-
1.2-Dichlorohexafluorocyclobutane."
- LEONARD, N.J., MADER, P.M.,
J.Amer.chem.Soc. 72, 5388 (1950)
"The influence of steric configuration on the UV-absorp-
tion of 1.2-diketones."
- LOCKE, E.G., BRODE, W.R., HENNE, A.L.,
J.Amer.chem.Soc. 56, 1726 (1934)
"Fluorochloroethanes and fluorochloroethylenes I."
- MAAHS, G.,
Angew.Chem. 75, 982 (1963)
"Perchlorcyclobutenon: eine neue Darstellung von Vier-
ringen."
- MAAHS, G.,
Liebigs Ann.Chem. 686, 55 (1965)
"Herstellung und Reaktionen des Perchlorcyclobutenons."

- MANECKE, G., GAUGER, J.,
Tetrahedron Lett. 36, 3509 (1967)
"Kondensationsprodukte der Quadratsäure mit primären
und sekundären aromatischen Aminen."
- MANATT, S.L., ROBERTS, J.D.,
J. org.Chem. 24, 1336 (1959)
"Molecular orbital calculations of the delocalization
energies of some small-ring systems."
- MICHAELIS, A., WEITZ, L.,
Ber.dtsch.chem.Ges. 20, 49 (1887)
"Ueber Trianisyl-arsin und einige Derivate desselben."
- MILLER, W.T., DITTMAN, A.L., EHRENFELD, R.L. PROBER, M.,
Ind.Eng.Chem. 39, 333 (1947)
"Low polymers of chlorotrifluoroethylene"
- MONTGOMERY, L., SCHUELLER, K., BARTLETT, P.D.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 622 (1964)
"Evidence of a biradical intermediate in the thermal
addition of $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ to the geometrical isomers
of 2.4-hexadiene."
- MURRELL, J.N.,
"Elektronenspektren organischer Moleküle."
Bibliograph. Institut Mannheim (1967), Bd. 250/250a.
- NAGARAJAN, K., CASERIO, M.C., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 86, 449 (1964)
"The structure and properties of a dimer of
triphenyl-fluorocyclobutadien."
- PARHAM, W.E., ANDERSON, E.L.,
J.Amer.chem.Soc. 70, 4187 (1948)
"The protection of hydroxyl-groups."
- PARK, J.D., SHARRAH, M.L., LACHER, J.R.,
J.Amer.chem.Soc. 71, 2337 (1949)
"Action of an alcohol on perfluorocyclobutene."
- PARK, J.D., SNOW, C.M., LACHER, J.R.,
J.Amer.chem.Soc. 73, 2342 (1951)
"Action of alcohols on 3.3.4.4-tetrafluoro-1.2-
dichlorocyclobutene-1."
- PARK, J.D., HOLLER, H.V., LACHER, J.R.,
J. org.Chem. 25, 990 (1960)
"Synthesis of several fluorinated cyclobutanes
and cyclobutenes."
- PARK, J.D., COHEN, S., LACHER, J.R.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 2919 (1962)
"Hydrolysis reaction of halogenated cyclobuten ethers:
synthesis of diketocyclobutendiol."
- PARK, J.D., FONTANELLI, R.,
J. org.Chem. 28, 258 (1963)
"Some reactions of fluorinated cyclobutenes with
grignard-reagents."

- PARK, J.D., DICK, J.R., ADAMS, J.H.,
J. org.Chem. 30, 400 (1963)
"/B-Substituent stabilization of carbanion-intermediates."
- PARK, J.D., LACHER, J.R., DICK, J.R.,
J. org.Chem. 31, 1116 (1966)
"Nucleophilic substitution in halogenated cyclobutenes."
- PARK, J.D. FRANK, W.C.,
J. org.Chem. 32, 1336 (1967)
"Hydrolysis of fluorinated Cyclobutenes."
- PARK, J.D., SULLIVAN, R., Mc MURTRY, R.J.,
Tetrahedron Lett. 2, 173 (1967)
"Substitution and rearrangement reactions resulting
from the reaction of grignard-reagents with some
alicyclic polyfluorinated olefins."
- PETRUSKA, J.,
J.chem.Phys. 34, 1120 (1961)
"Changes in the electronic transitions of aromatic
hydrocarbons on chemical substitution II: substituted
benzene spectra."
- PFEIFFER, P., HAACK, E.,
Liebigs Ann.Chem. 460, 156 (1928)
"Verhalten methoxylierter Verbindungen gegen AlCl₃."
- PFEIFFER, P., LOEWE, W.,
J.prakt.Chemie (N.F.) 147, 293 (1936)
- RAPP, K.E., PRUETT, R.L., BARR, J.T., BAHNER, C.T., GIBSON,
J.Amer.chem.Soc. 72, 3642 (1950)/ J.D., LAFFERTY, R.H.,
"Reactions of polyfluoro olefins I."
- ROBERTS, J.D., STREITWIESER, A., REGAN, C.M.,
J.Amer.chem.Soc. 74, 4579 (1952)
"Molecular orbital calculations of properties of
some small-ring hydrocarbons and free radicals."
- ROBERTS, J.D., KLINE, G.B., SIMMONS, H.E.,
J.Amer.chem.Soc. 75, 4765 (1953)
"Some new cyclobutane, cyclobutene and cyclobutanone
derivatives derived from the adduct of phenylacetylene
with CF₂=CCl₂."
- ROSENBAUM, J., SYMONS, C.R.,
J.Chem.Soc. 1961, 1
"Allylic carbonium ions."
- SILVER, M.S., CASERIO, M.C., RICE, H.E., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 83, 3671 (1961)
"Studies of rearrangement in the nitrous acid des-
aminations of methylsubstituted cyclobutyl-, cyclopropyl-
carbinyll- and allylcarbinyllamines."
- SILVERSMITH, E.F. KITAHARA, Y., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 80, 4088 (1958)
"On synthesis of cyclobutenones via vinylketenes."

- SILVERSMITH, E.F., KITAHARA, Y., CASERIO, M.C., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 80, 5840 (1958)
"Ring opening of halogenated 3-phenylcyclobutenons
in acetic acid and aqueous NaOH."
- SIMON, E.W.,
Angew.Chem. 76, 772 (1964)
"Struktur und Acidität organischer Verbindungen."
- SKATTEBØL, L., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 80, 4085 (1958)
"Alkali-induced ring opening of some phenylcyclobutenon
derivatives."
- SMUTNY, E.J., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 77, 3420 (1955)
"Phenylcyclobutadienoquinone."
- SMUTNY, E.J., CASERIO, M.C., ROBERTS, J.D.,
J.Amer.chem.Soc. 82, 1793 (1960)
"Phenylcyclobutadienoquinone and related compounds."
- SPEIER, J.L.,
J.Amer.chem.Soc. 74, 1003 (1952)
"The preparation and properties of (hydroxyorgano-)-
silanes and related compounds."
- SPRENGER, H.-E., ZIEGENBEIN, W.,
Angew.Chem. 78, 937 (1966)
"Kondensationsprodukte aus Quadratsäure und tertiären
aromatischen Aminen."
- SPRENGER, H.-E., ZIEGENBEIN, W.,
Angew.Chem. 79, 581 (1967)
"Das Cyclobuten-diylium-Kation, ein neuartiger
Chromophor aus Quadratsäure."
- SPRENGER, H.-E., ZIEGENBEIN, W.,
Angew.Chem. 80, 541 (1968)
"Cyclobuten-diylium-Farbstoffe."
- STERN, R., ENGLISH, J., CASSIDY, H.G.,
J.Amer.chem.Soc. 79, 5792 (1957)
"A general method for the preparation of phenolic
polystyrenes."
- STREITWIESER, A., Jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists."
John Wiley + Sons, New York 1961.
- SULLIVAN, R., LACHER, J.R., PARK, J.D.,
J. org.Chem. 29, 3664 (1964)
"The exchange reactions of fluorinated Cyclobutenes
with grignard-reagents."
- SUZUKI, H.,
Bull.Chem.Soc. Japan 25, 145 (1952)
- TARRANT, D., WARNER, D.A.,
J.Amer.chem.Soc. 76, 1624 (1954)
"The addition of grignard-reagent to Fluoroölefin."

- TREIBS, A., JACOB, K.,
Angew.Chem. 77, 680 (1965)
"Von der Quadratsäure abgeleitete Cyclotrimethin-Farbstoffe."
- TREIBS, A., JACOB, K.,
Liebigs Ann.Chem. 699, 153 (1966)
"Cyclobutenderivate der Pyrrol-Reihe."
- TREIBS, A., JACOB, K.,
Liebigs Ann.Chem. 702, 123 (1968)
"Ueber Vierring-trimethin Farbstoffe II."
- WASSERMAN, H.H., DEHMLow, E.V.,
J.Amer.chem.Soc. 84, 3786 (1962)
"Cyclobutane-1,3-dione."
- WEINTRAUB, L., WILSON, A., GOLDHAMER, D.L., HOLLIS, D.P.,
J. org.Chem. 30, 1805 (1965)
"Ring opening of substituted cyclobutanes induced by grignard-reagents."
- WEST, R., NIU, H.Y., POWELL, D.L., EVANS, M.V.,
J.Amer.chem.Soc. 82, 6204 (1960)
"Symmetrical resonanz stabilized anions $C_nO_n^{2-}$."
- WEST, R., POWELL, D.L.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2577 (1963)
"Molecular orbital calculations on oxygenated anions."
- WEST, NIU, H.Y., ITO, M.,
J.Amer.chem.Soc. 85, 2584 (1963)
"The synthesis of diketocyclobutendiol and its conversion to octahydroxycyclobutane."
- WILCOX, C.F., NEALY, D.L.,
J. org.Chem. 28, 3446 (1963)
"Derivatives of 1.2.3.4-Tetramethylcyclobutene: stable cations in sulfuric acid."
- WINKLER, H.J.S., WINKLER, H.,
J.Amer.chem.Soc. 88, 964 (1966 a)
"Mechanism of halogen-metall interconversion between arylbromides and aryllithium compounds I."
- WINKLER, H.J.S., WINKLER, H.,
J.Amer.chem.Soc. 88, 969 (1966 b)
"Mechanism of halogen-metall interconversion between arylbromids and aryllithium compounds II: rate studies."
- WOODWARD, R.B., SMALL, G.,
J.Amer.chem.Soc. 72, 1297 (1950)
"The structure of acidic dimer of phenylketene."
- WOODWARD, R.B., HOFFMANN, R.,
J.Amer.chem.Soc. 87, 395 (1965)
"Stereochemistry of electrocyclic reactions."

Lebenslauf

Am 24.9.1933 wurde ich als Sohn des Ingenieurs Arthur Seekamp und seiner Ehefrau Ella, geb. Jaensch in Berlin geboren. Seit April 1940 besuchte ich die 13. Grundschule in Berlin-Siemensstadt und wurde 1943 nach Neukirch in Ostpreußen, 1944 von dort nach Niedermöllern bei Bad Kösen / Thüringen evakuiert. 1946 kehrte ich nach Berlin zurück und besuchte die 13. Grundschule bis 1948. Ein nach dem Berliner Schulgesetz neu eingerichtetes 9. Schuljahr absolvierte ich teilweise in der 5. Grundschule in Charlottenburg, um dann im Frühjahr 1949 auf die Oberschule in Aufbauform an der Friedrich-Ebert-Schule in Berlin-Wilmersdorf überzuwechseln. Hier legte ich nach 4 Jahren (1949-1953) die Reifeprüfung mit "Auszeichnung" ab.

Während dieser Zeit entdeckte ich mein Interesse für die Naturwissenschaften, insbesondere Biologie und Chemie, und begann im SS 1953 am Institut f. Anorganische Chemie (Prof. Dr.R.Lorenz) der Freien Universität Berlin mein Studium.

Im Februar 1958 legte ich die Vorprüfung zur Diplomprüfung bei Prof.Dr.K.F.Jahr, Prof.Dr.W.Lautsch und Prof.Dr.H.Lassen ab. Seit Mai 1958 bin ich verheiratet. Im WS 1961/62 absolvierte ich die Diplomprüfung bei Prof.Dr.Dr.I.Stranski, Prof. Dr.K.F.Jahr und Prof.Dr.W.Broser mit dem Gesamturteil "gut". In meiner Diplomarbeit (1962-1963) befaßte ich mich unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.W.Broser mit der "Darstellung von Diketocyclobutendiol und ähnlichen Verbindungen".

Meine Dissertation ist eine Fortsetzung dieser Arbeit. Vom WS 1963/64 an bin ich Doktorand bei Herrn Prof.Dr.W.Broser und ab April 1966 wissenschaftlicher Assistent am Institut für Organische Chemie.

Durch das Interesse an der Entwicklung meiner drei Kinder (10, 8 und 6 Jahre alt) und die didaktischen Aufgaben der Assistententätigkeit wurde ich veranlaßt, mich mit Psychologie als Nebenfach zur Promotion zu beschäftigen.

